Brest 1972

Série B
N° d'ordre : 11
N° de série : 9

THÈSE

présentée

A L'UNIVERSITE DE BRETAGNE OCCIDENTALE

Unité d'Enseignement et de Recherche

SCIENCES DE LA MATIERE ET DE LA MER

pour obtenir le grade de

DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

par

Joseph BRELIVET

SYNTHESE DE SYSTEMES HETEROCYCLIQUES COMPORTANT UN NOYAU THIOPHENIQUE CONDENSE AVEC LE NOYAU DU DITHIOLE-1,2, DE L'OXATHIAPHOSPHORINNE-1,3,2P^{V} OU DE LA THIAZA-PHOSPHORINE-3,1,2P^{V}

Soutenue le 24 juin 1972 devant la commission d'examen

Président — M. P. SAUMAGNE, Professeur

Examinateurs — M. N. LOZAC'H, Professeur
M. J. TESTE, Professeur
M. R. GUGLIELMETTI, Maître de Conférences

---

1 9 7 2

Série B
N° d'ordre : 11
N° de série : 9

THÈSE

présentée

A L'UNIVERSITE DE BRETAGNE OCCIDENTALE

Unité d'Enseignement et de Recherche

SCIENCES DE LA MATIERE ET DE LA MER

pour obtenir le grade de

DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

par

Joseph BRELIVET

SYNTHESE DE SYSTEMES HETEROCYCLIQUES COMPORTANT UN NOYAU THIOPHENIQUE CONDENSE AVEC LE NOYAU DU DITHIOLE-1,2, DE L'OXATHIAPHOSPHORINNE-1,3,2P^{V} OU DE LA THIAZA-PHOSPHORINE-3,1,2P^{V}

Soutenue le 24 juin 1972 devant la commission d'examen

Président	M. P. SAUMAGNE, Professeur
Examinateurs	M. N. LOZAC'H, Professeur M. J. TESTE, Professeur M. R. GUGLIELMETTI, Maître de Conférences

---

1 9 7 2

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

UNIVERSITE DE BRETAGNE OCCIDENTALE

Président : M. QUERRE Julien

U.E.R. SCIENTIFIQUES

U.E.R. des Sciences de la Matière et de la Mer.

Directeur : M. LUCAS Albert (Biologie Animale)

U.E.R. des Sciences Exactes et Naturelles.

Directeur : M. BABIN Claude (Géologie).

Professeurs	M. BOCLE Jean	T	(Mathématiques)
	M. DIDIER Jean	T	(Géologie)
	M. JOHANNIN Pierre	T	(Physique)
	Mme MOREAU Mireille	TP	(Biologie Végétale)
	M. PERESSE Joseph	T	(Physique)
	M. QUERRE Julien	T	(Mathématiques)
	M. SAUMAGNE Pierre	T	(Chimie)
	Mme COURTOT-COUPEZ Jacqueline	TP	(Chimie)
	M. COURTOT Pierre	T	(Chimie)
Professeurs sans chaire	Mme JOHANNIN-GILLES Andrée		(Physique)
	Mme LAHAYE Jacqueline		(Biologie Animale)
	M. LE FLOCH Jean		(Océanographie)
	M. SERPOLAY Roger		(Physique)
Maître de Conférences	M. BABIN Claude		(Géologie)
	M. BERTHE Guy		(Mathématiques)
	M. BROISE Michel		(Mathématiques)
	M. BRUTER Claude		(Mathématiques)
	Mme GENIN-GAUCHER Janine		(Physique)
	M. GENIN Robert		(Physique)
	M. GRAVELLE Michel		(Géologie)
	M. GUERCHAIS Emile		(Chimie)
	M. LAURANSAN Jacques		(Chimie)
	M. LUCAS Albert		(Biologie Animale)
	M. PELHATE Joseph		(Biologie Végétale)
	M. PENOT Michel		(Biologie Végétale)
	M. PEYRAUD Claude		(Biologie Animale)
	M. PICARD Elie		(Physique)
	M. QUIVY Denis		(Physique)
	M. RENOUX André		(Physique)
	M. STURTZ Georges		(Chimie)
	M. WOLFF Claude		(Physique)
	M. R. GUGLIELMETTI		(Chimie)
Chargés d'Enseignement	M. CARVALLO Michel		(Mathématiques)
	M. N. CAMUS		(Mathématiques)

Secrétaire Général de l'Université : M. PRIOL Yves

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Synthèse Organique de l'U.E.R. des Sciences Exactes et Naturelles de l'Université de Bretagne Occidentale, sous la direction de Monsieur le Professeur J. TESTE. Qu'il trouve ici l'expression de ma profonde gratitude.

Je suis très reconnaissant à Monsieur P. SAUMAGNE, Professeur à l'Université de Bretagne Occidentale, d'avoir accepté de présider ce jury.

Qu'il me soit permis de remercier tout particulièrement, Monsieur N. LOZAC'H, Professeur à l'Université de Caen pour l'honneur qu'il me fait en acceptant de juger ce travail, et pour l'aide bienveillante et les nombreux conseils qu'il m'a toujours prodigués.

Je remercie R. GUGLIELMETTI, Maître de Conférences à l'Université de Bretagne Occidentale, pour l'intérêt qu'il a témoigné à l'égard de ce travail et pour avoir accepté de l'examiner.

Que mes camarades de laboratoire, soient assurés de mon amitié. Je suis heureux de remercier Monsieur P. APPRIOU pour sa précieuse collaboration.

Mes remerciements vont aussi à Madame L'HELGOUARC'H et Messieurs COPILLET, MARC et CASTEL auxquels je dois la réalisation matérielle de ce mémoire.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545816_0047

A ma femme,

A ma fille,

Aux miens.

TABLE DES MATIERES

Pages

INTRODUCTION 1

OBJET DU TRAVAIL 3

CHAPITRE I - SYNTHESE ET ETUDE DE THIENODITHIOLETHIONES ... 6

Partie expérimentale 11

CHAPITRE II - A. SYNTHESE ET ETUDE D'HYDROXY-3 THENOATES-2 D'ALKYLE, D'HYDROXY-4 THENOATES-3 D'ALKYLE ET DE THIENO [3,4-c] DITHIOLE-1,2 THIONES-3 28

B. SYNTHESE ET ETUDE D'ALKOXY-2 THIENO [2,3-e] OXATHIAPHOSPHORINNE-1,3,2,P^V DITHIONES-2,4 ... 34

Partie expérimentale 49

CHAPITRE III - PREPARATION ET DEGRADATION ALCALINE D'ALKOXY-2 DIHYDRO-1,2 THIENO [2,3-e] THIAZA-PHOSPHORINNE-3,1,2P^V DITHIONES-2,4 74

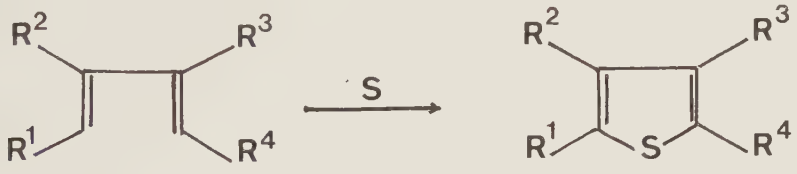
Partie expérimentale 91

BIBLIOGRAPHIE 114

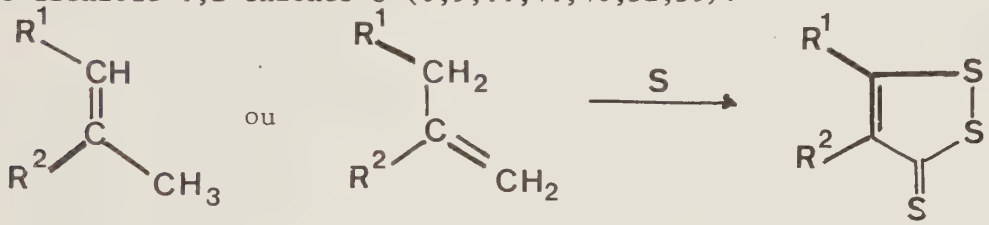
INDEX NUMERIQUE 117

INTRODUCTION

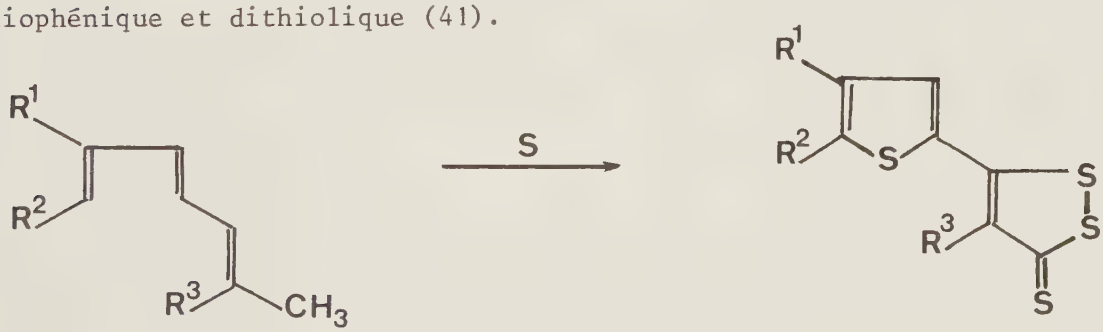
L'action du soufre sur des molécules organiques a été très utilisée dans la préparation de composés hétérocycliques sulfurés, thiophéniques et dithioliques. C'est ainsi qu'à partir de réactifs présentant des enchaînements éthyléniques, on peut accéder à des composés thiophéniques.



Une réaction du même type s'est avérée générale pour l'obtention de dithiole-1,2 thiones-3 (6,9,11,41,46,52,59).

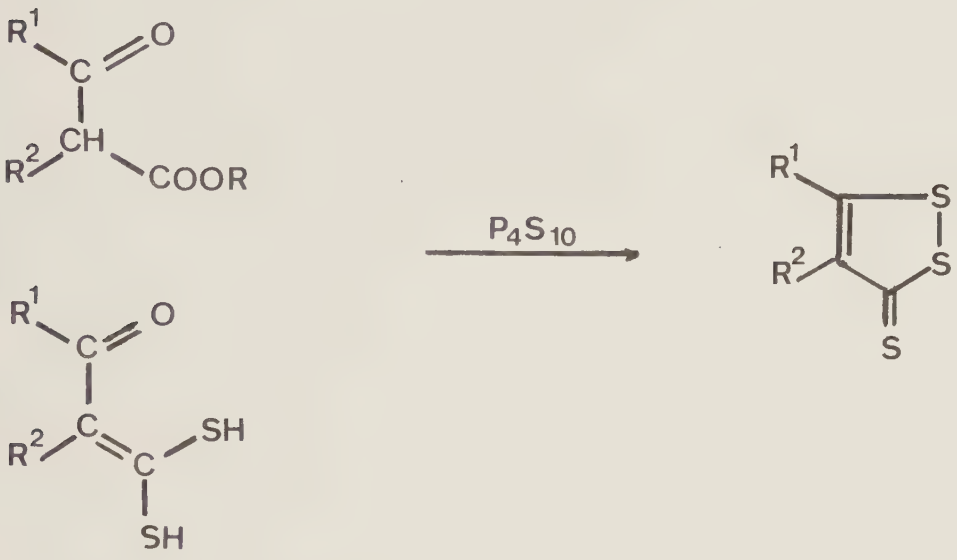


Dans certains cas, on observe la formation simultanée de noyaux thiophénique et dithiolique (41).



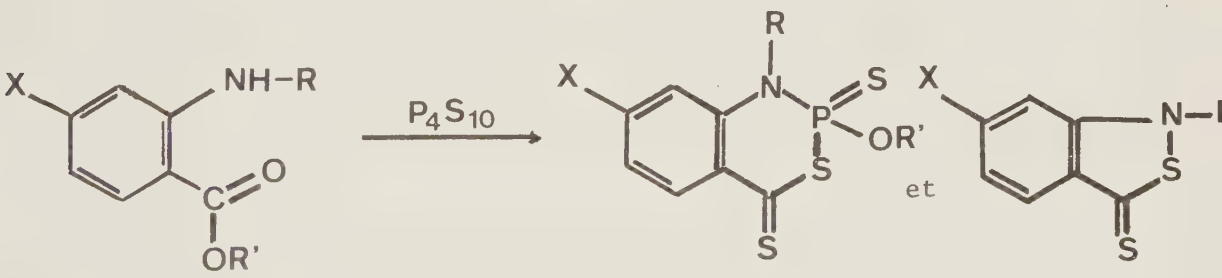
Ces composés dithioliques, dont la préparation et l'étude des propriétés ont fait l'objet de nombreux travaux, au cours de ces dernières années, peuvent également être synthétisés par action du pentasulfure de phosphore sur des réactifs présentant des fonctions carbonylées ou

thiocarbonylées tels que les esters β-cétoniques ou les dimercapto-propénones (35,37,42,45,47,58,de 61 à 70).



Les différents modes d'obtention des dithiole-1,2 thiones-3 ont été mentionnés dans de nombreuses publications d'ensemble (7,33,39,43,50).

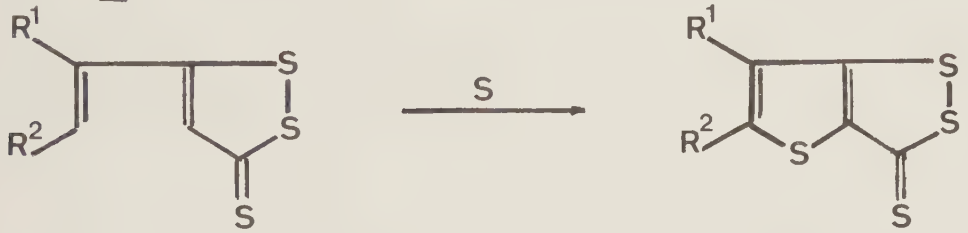
Récemment, L. LEGRAND et N. LOZAC'H (36) ont montré que dans certaines réactions, le pentasulfure de phosphore, en plus de son rôle d'agent cyclisant et sulfurant, pouvait permettre d'introduire un atome de phosphore quinquevalent dans une molécule hétérocyclique. C'est ainsi qu'à partir d'esters d'acides o-acylaminobenzoïques, il est possible de préparer des aryl-1 alkoxy-2 dihydro-1,2 benzothiazaphosphorine-3,1,2P^{V}dithiones-2,4.



Cet aspect nouveau du rôle du pentasulfure de phosphore, dans la synthèse de dérivés organo-phosphorés a été très peu étudié. Certains auteurs (14,34) ont cependant déjà signalé cette possibilité, en mentionnant que l'intérêt d'une telle réaction était très limité.

OBJET DU TRAVAIL

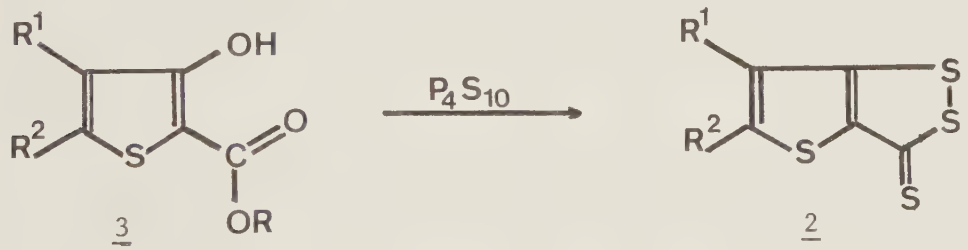
Dans une première partie, nous étudions l'action du soufre, dans différentes conditions sur les alcényl-5 dithiole-1,2 thiones-3, non substituées en 4. Nous observons toujours la formation de thiéno[3,2-c]dithiole-1,2 thiones-3 2.



1 2

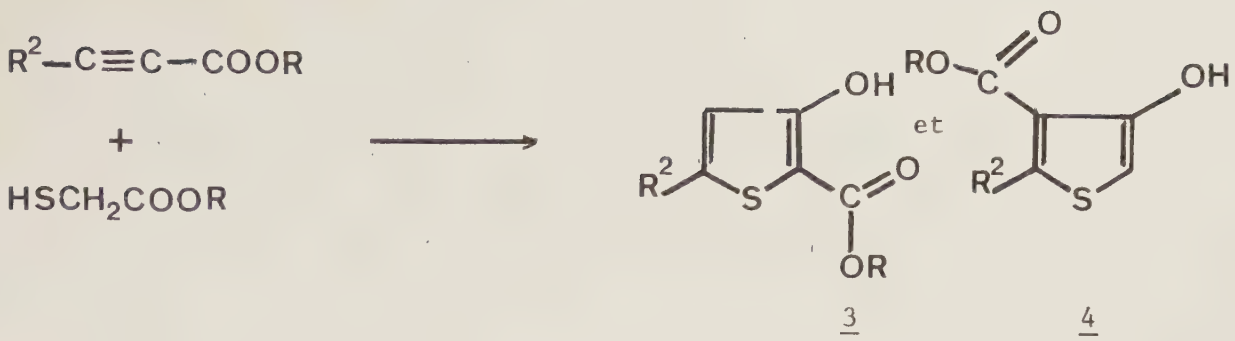
Ce type de réaction s'est avéré général pour l'obtention de composés du type 2 lorsque R^2 est un radical, aryle, thiényle ou furyle, R^1 étant quelconque.

Le deuxième chapitre est consacré à l'étude de la préparation d'hydroxy-3 thénoates-2 d'alkyle 3 qui soumis à l'action du pentasulfure de phosphore dans la pyridine, nous ont conduit à des composés du même type 2.



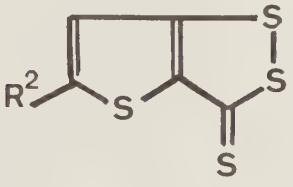
3 2

Il faut noter que les méthodes de préparation de 3 indiquées dans la littérature ne sont pas toutes univoques (14,21,22,27). En particulier la condensation d'un thioglycolate d'alkyle sur des esters d'acides propioliques diversement substitués, étudiée par H. FIESSELMANN, P. SCHIPPRACK et L. ZEITLER (21) et reprise par A. COURTIN, E. CLASS et H. ERLENMEYER (14) permet d'isoler un mélange de deux esters 3 et 4.

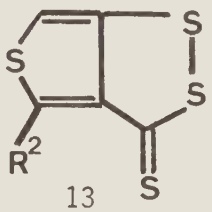


3 4

L'action du pentasulfure de phosphore sur le mélange ainsi obtenu conduit à un mélange de thiéno[3,2-c]dithiole-1,2 thione-3 2 et de thiéno[3,4-c] dithiole-1,2 thione-3 13.

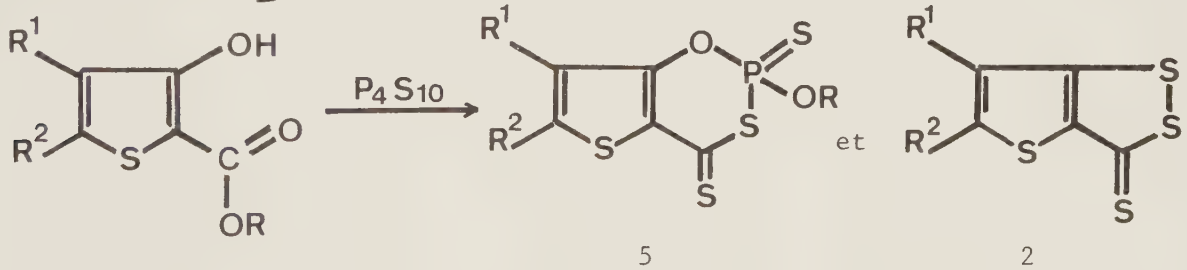


2



13

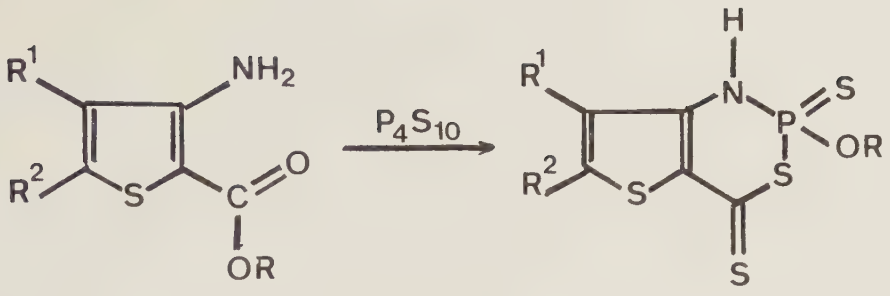
D'autre part, après réaction du pentasulfure de phosphore dans le xylène, sur les hydroxy-esters 3, nous avons mis en évidence la formation d'une faible quantité de thiéno[3,2-c]dithiole-1,2 thione-3 2, le produit principal de la réaction étant une alkoxy-2 thiéno[2,3-e]oxathiaphosphorinne-1,3,2P^{V}dithione-2,4 5.



5 2

L'étude de quelques propriétés chimiques des composés nouveaux 5, a été effectuée afin de confirmer leur structure.

Une réaction analogue à la précédente a été étendue à des amino-3 thénoates-2 d'alkyle 6. Ceci a permis d'obtenir des alkoxy-2 dihydro-1,2 thiéno[2,3-e]thiazaphosphorine-3,1,2P^{V}dithiones-2,4 7.



6 7

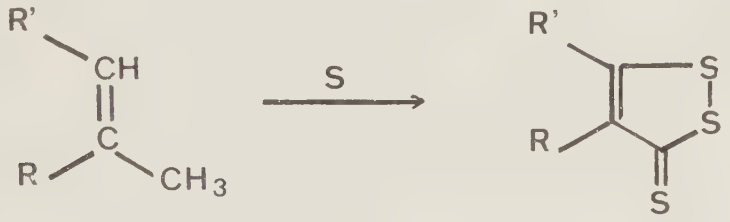
L'étude de cette synthèse et de quelques propriétés des composés originaux 7 fait l'objet du troisième chapitre.

CHAPITRE I

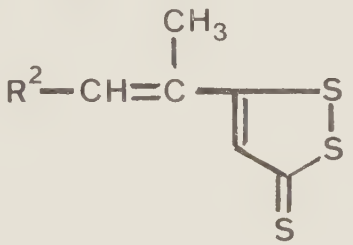
SYNTHESE ET ETUDE DE THIENODITHIOLETHIONES

PARTIE THEORIQUE

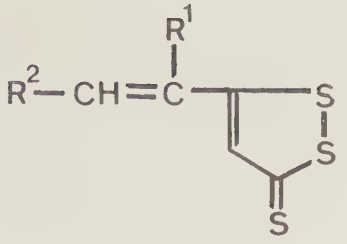
De nombreux **auteurs** (6,9,11,41,46,52,59) ont montré qu'il était possible d'accéder aux dithiole-1,2 thiones-3 en faisant réagir le soufre sur les alcènes vers 200°.



Nous avons étendu ce type de réaction à des composés tels que



On pouvait s'attendre logiquement à la formation d'un second cycle dithiolique par l'intermédiaire de la chaîne propénique. Or, le seul produit que nous ayons obtenu est une thiéno [3,2-c] dithiole-1,2 thione-3 2. Cette réaction est générale pour tous les types d'alcényl-5 dithiole-1,2 thiones-3 1.



1

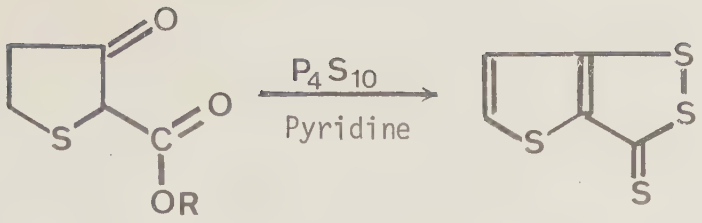
Les rendements, dans les conditions habituelles de sulfuration par le soufre, en présence de benzoate d'éthyle ou de biphényle ou sans solvant, sont très faibles. Ils sont toujours inférieurs à 5%. On augmente, de façon intéressante, ceux-ci, en utilisant la N,N'di-orthotolylguanidine, déjà employée pour faciliter la sulfuration de chaînes saturées (20). On peut penser que le rôle de cette base est de favoriser la présence de radicaux libres dans le milieu réactionnel. Le rendement peut alors atteindre 20%.

Le chauffage prolongé des alcényl-5 dithiole-1,2 thiones-3 avec du soufre, au reflux du diméthylformamide, permet d'améliorer considérablement la quantité de thiéno[3,2-c]dithiole-1,2 thione-3 formée. C'est ainsi que dans certains cas les rendements peuvent atteindre 40%. Ce mode opératoire a été utilisé dans la synthèse de mercapto-5 dithiole-1,2 thiones-3 par J.P. BROWN (10). Le diméthylformamide a pour rôle de fixer l'hydrogène sulfuré libéré au cours de la réaction et de favoriser ainsi l'attaque du soufre sur l'hydrogène de la chaîne éthylénique et sur la position 4 du noyau dithiolique.

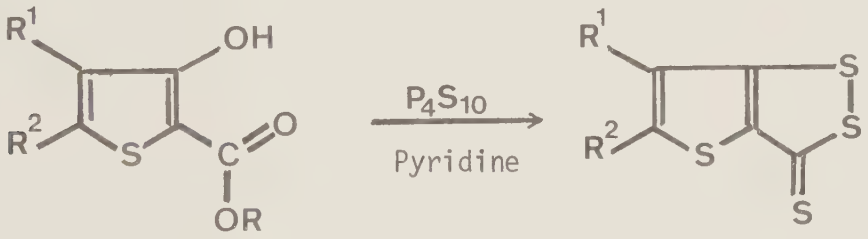
Les résultats concernant les rendements en thiéno[3,2-c]dithiole-1,2 thiones-3 sont rassemblés dans le tableau A.

1. Rendements obtenus par action du soufre seul ;
2. Rendements obtenus par action du soufre en présence de NN'di-orthotolyl-guanidine ;
3. Rendements obtenus par action du soufre au reflux du diméthylformamide.

La préparation de thiéno-dithiole-thiones de ce type n'a fait l'objet d'aucune étude systématique. Cependant quelques auteurs (18,51) ont signalé l'existence de tels dérivés dans le cas $R^1=R^2=H$, notamment dans l'étude de spectres IR et UV. Pendant que nous poursuivions nos recherches dans ce domaine P. RIOULT et J. VIALLE (56) ont décrit la préparation de ce même composé en sulfurant par le pentasulfure du phosphore dans la pyridine 1'(éthoxycarbonyl)-2 thiolannone-3.

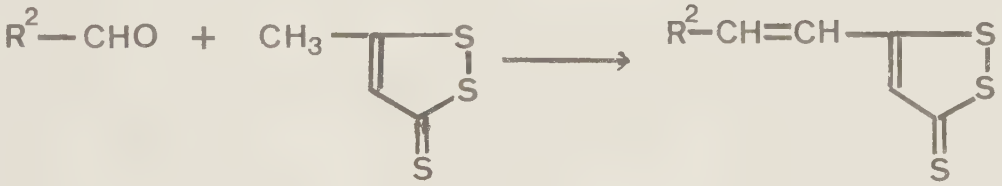


Nous avons transposé cette réaction à l'hydroxy-3 phényl-5 thénoate-2 d'éthyle. Ceci nous a permis de préparer, de manière indépendante la phényl-5 thiéno [3,2-c] dithiole-1,2 thione-3 2h. Cette méthode de préparation a permis d'élargir le champ d'investigation au composé non substitué déjà obtenu par d'autres auteurs (18,51,56) et aux thiéno [3,2-c] dithiole-1,2 thiones-3, où R^1 et R^2 sont des radicaux aliphatiques, qui ne sont pas accessibles par d'autres voies.

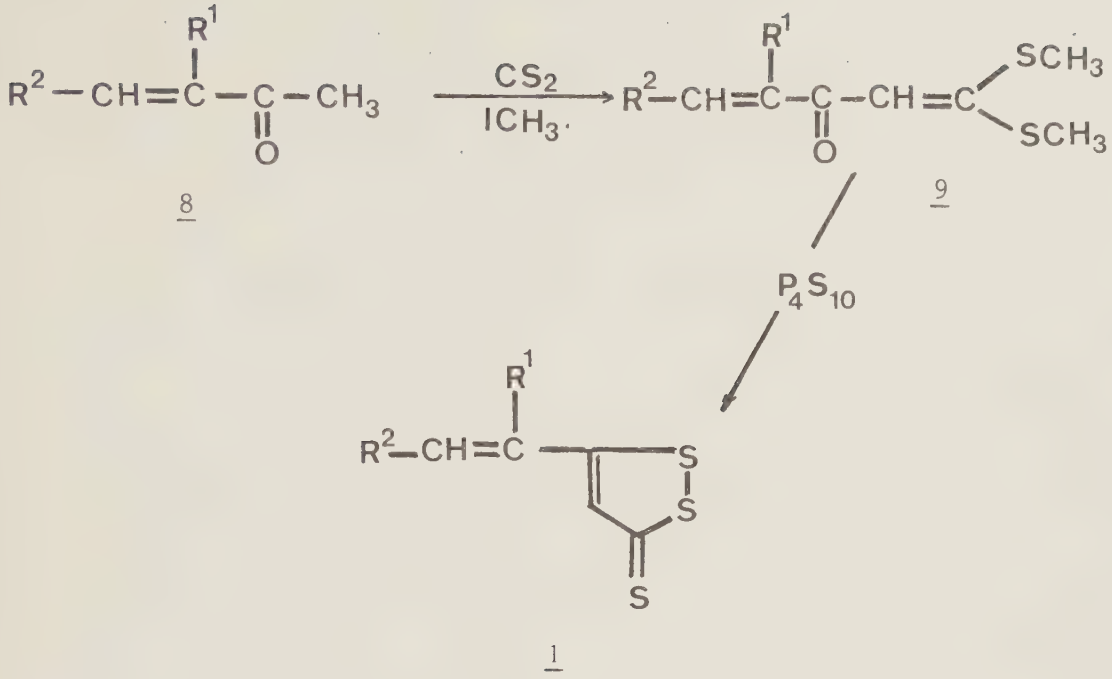


2h $R^1 = H$, $R^2 = C_6H_5$

Les styryl-5 dithiole-1,2 thiones-3 de départ ont été préparées par condensation d'aldéhydes aromatiques, thénoïque et furannique sur la méthyl-5 dithiole-1,2 thione-3 (55).

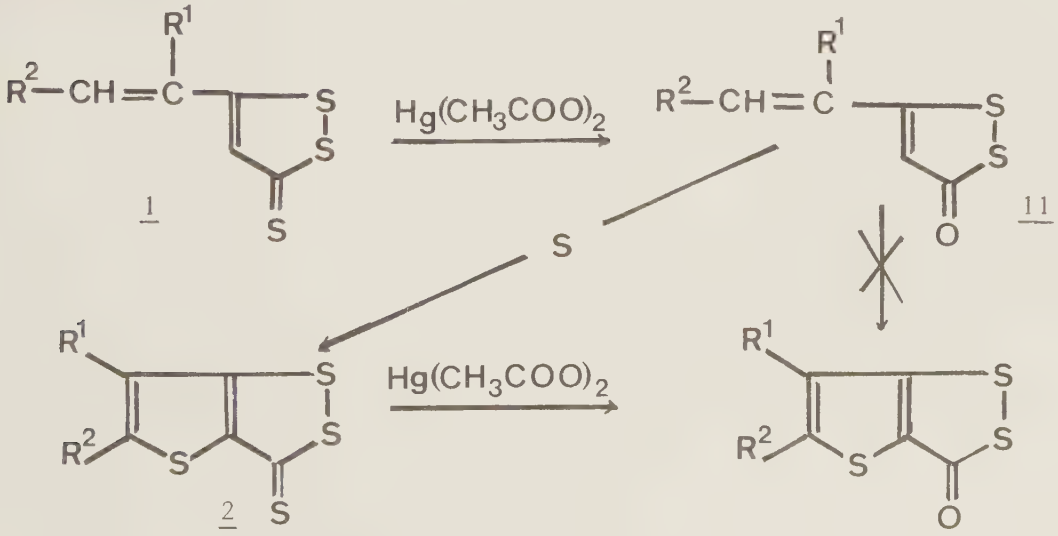


Les alcényl-5 dithiole-1,2 thiones-3 où R^1 est différent de l'hydrogène, ont été obtenues par action du pentasulfure de phosphore sur les bis(méthylthio)-1,1 pentadiène-1,4 ones-3 diversement substituées 9. Celles-ci sont synthétisées par condensation du sulfure de carbone, en présence de tertioamylate de sodium, sur les butène-3 ones-2 8 (63,64).



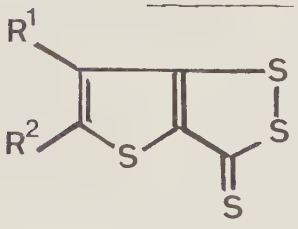
8 9 1

Les composés 1 et 2 ont été oxydés respectivement en alcényl-5 dithiole-1,2 ones-3 11 et en thiéno[3,2-c]dithiole-1,2 ones-3. Nous avons soumis 11 à l'action du soufre dans les mêmes conditions que pour les thiones 1. Nous avons isolé les thiéno[3,2-c]dithiole-1,2 thiones-3 2 et non pas les composés carbonylés correspondants comme on pouvait s'y attendre. Ceci pourrait être dû à l'action de l'hydrogène sulfuré libéré en abondance, au cours de la réaction.



1 11 2

TABLEAU A



thiéno[3,2-c]dithiole-1,2 thiones-3 2.

N°	R^1	R^2	Méthode 1	Méthode 2	Méthode 3
2a	méthyle	phényle	2,5%	17%	30%
2b	méthyle	p-chlorophényle		19%	
2c	méthyle	p-tolyle			38%
2d	méthyle	thiényle		10%	
2e	phényle	phényle		20%	37%
2f	phényle	p-tolyle			40%
2g	phényle	thiényle			29%
2h	hydrogène	phényle	traces	2%	
2i	hydrogène	p-chlorophényle		3%	18%
2j	hydrogène	p-tolyle			41%
2k	hydrogène	thiényle		3%	
2l	hydrogène	furyle		6%	

1. Action du soufre seul

2. Action du soufre en présence de NN'di-orthotolylguanidine

3. Action du soufre au reflux du diméthylformamide.

PARTIE EXPERIMENTALE

1. Préparation des butène-3 ones-2 diversement substituées 8

$$R^2 - CH = \underset{\displaystyle R^1}{\overset{\displaystyle |}{C}} - COCH_3$$

Nous avons légèrement modifié un procédé déjà décrit (17).

Un mélange d'une mole de butanone, ou de phénylacétone et d'une mole d'aldéhyde fraîchement distillé est refroidi à -5°. On sature le mélange par un courant d'acide chlrorhydrique gazeux desséché par barbotage dans de l'acide sulfurique concentré. Après retour lent à la température ambiante, le mélange est laissé au repos, à l'obscurité, pendant 48 heures ; l'huile et la masse cristalline obtenues sont additionnées d'eau et extraites à l'éther. La phase organique est lavée plusieurs fois, par de la soude diluée puis par l'eau. Après séchage prolongé sur sulfate de sodium anhydre l'éther est chassé sous vide. Le résidu de l'évaporation est porté pendant 20 heures au reflux de l'éthanol absolu en présence d'acétate de potassium. Après avoir éliminé l'alcool on reprend le produit de réaction par de l'eau et du chloroforme. La phase organique est lavée à l'eau et séchée sur sulfate de sodium anhydre. Après évaporation du chloroforme, l'huile ou le résidu cristallisé est distillé sous vide en présence d'acétate de potassium. Les butènes-3 ones-2 solides sont recristallisées dans le méthanol. Le tableau B rassemble les résultats obtenus.

2. Préparation des bis-(méthylthio)-1,1 aryl-5 pentadiène-1,4 ones-3 9

$$R^2 - CH = \underset{\displaystyle R_1}{\overset{\displaystyle |}{C}} - CO - CH = C \begin{matrix} \nearrow SCH_3 \\ \searrow SCH_3 \end{matrix}$$

Les composés 9 ont été obtenus en appliquant aux butène-3 ones-2 diversement substituées, le mode opératoire décrit pour la condensation du sulfure de carbone sur les acétophénones (63,64).

TABLEAU B

$$R^2 - CH = \underset{\displaystyle R_1}{\overset{\displaystyle |}{C}} - CO - CH_3$$

Butène-3 ones-2 diversement substituées 8

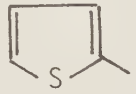
N°	Nature des substituants		Rdt %	Eb ou F Ref.	Analyses		
	R^1	R^2			Formules	Calc.%	Trouv.%
8a	CH_3	C_6H_5	53	Solide jaune paille Eb_{10}=124° ; F=38° (17)			
8b	CH_3	p-Cl-C_6H_4	58	Cristaux jaunes Eb_{11}=141° ; F=48°	$C_{11}H_{11}OCl$	C 68,20 H 5,20	C 68,05 H 5,15
8c	CH_3	p-CH_3-C_6H_4	71	Huile jaune Eb_{10}=132°	$C_{12}H_{14}O$	C 82,72 H 8,09	C 82,05 H 7,80
8d	CH_3		64	Huile jaune noircissant à la lumière Eb_1=95°	$C_9H_{10}OS$	C 65,02 H 6,06	C 64,85 H 5,90
8e	C_6H_5	C_6H_5	65	Cristaux jaunes $Eb_{0,1}$=135° ; F=60°	$C_{16}H_{14}O$	C 86,45 H 6,34	C 86,60 H 6,30

TABLEAU B (suite)

N°	Nature des substituants		Rdt %	Eb ou F Ref.	Analyses		
	R^1	R^2			Formules	Calc.%	Trouv.%
8f	C_6H_5	p-CH_3-C_6H_4	65	Cristaux cristallisés jaune pâle Eb_2=165° ; F=67°	$C_{17}H_{16}O$	C 86,40 H 6,82	C 85,93 H 7,03
8g	C_6H_5		66	Cristaux blancs noircissant à la lumière $Eb_{0,1}$=143° ; F=83°	$C_{14}H_{12}OS$	C 73,64 H 5,30 O 14,04	C 73,8 H 5,26 O 14,04

a) *Préparation du tertioamylate de sodium*

On prépare une solution 2N de tertioamylate de sodium dans le benzène en chauffant à reflux, jusqu'à cessation du dégagement gazeux, un mélange de 88g d'alcool amylique tertiaire et 500 ml de benzène anhydre, en présence de sodium en fil.

b) *Condensation du sulfure de carbone sur les buténones 8*

La solution benzénique précédemment obtenue, débarrassée de l'excès de sodium qui n'a pas réagi, est refroidie à l'aide d'un bain d'eau glacée. On ajoute lentement en agitant, un mélange de 0,5 mole de 8 et de 0,5 mole de sulfure de carbone. Le mélange réactionnel se colore rapidement en jaune puis en rouge et on note une légère augmentation de température. Le sel de sodium précipite.

c) *Méthylation*

A la suspension benzénique, refroidie dans de la glace, on ajoute goutte à goutte, une mole d'iodure de méthyle. L'agitation est maintenue pendant 5 à 6 heures après la fin de cette addition, le mélange revenant à la température ambiante. On laisse reposer pendant 12 heures. Pour isoler le produit formé on reprend par 300 ml d'eau et l'on sépare la couche benzénique ; cette dernière est lavée à l'eau salée, puis séchée sur sulfate de sodium anhydre et concentrée sous vide. La bis-(méthylthio)-1,1 pentadiène-1,4 one-3 9 précipite. On cristallise dans l'éthanol et parfois on purifie par chromatographie sur colonne d'alumine en utilisant comme éluant un mélange benzène-éther de pétrole (50-50).

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau C.

3. Préparation des alcényl-5 dithiole-1,2 thiones-3 1

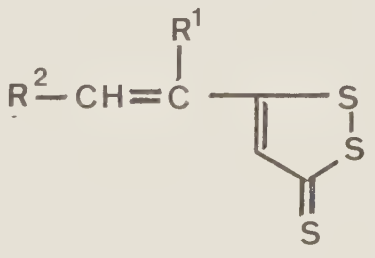
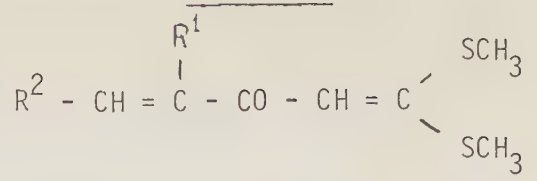


TABLEAU C



Bis-(méthylthio)-1,1 pentadiène-1,4 ones-3 diversement substituées 9

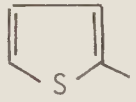
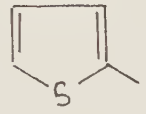
N°	Nature des substituants		Rdt %	Eb ou F Ref.	Analyses		
	R^1	R^2			Formules	Calc.%	Trouv.%
9a	CH_3	C_6H_5	60	Cristaux jaunes F = 114°	$C_{14}H_{16}OS_2$	C 63,59 H 6,09 S 24,24	C 63,53 H 6,01 S 24,51
9b	CH_3	p-Cl-C_6H_4	58	Cristaux jaunes F = 145°	$C_{14}H_{15}OS_2Cl$	C 56,26 H 5,06 S 21,46	C 56,09 H 5,08 S 21,32
9c	CH_3	p-CH_3-C_6H_4	54	Cristaux jaunes F = 131°	$C_{15}H_{18}OS_2$	C 64,70 H 6,51 S 23,03	C 65,00 H 6,52 S 22,85
9d	CH_3		80	Cristaux jaunes foncés F = 110°	$C_{12}H_{14}OS_3$	C 53,29 H 5,21 S 35,57	C 53,13 H 5,18 S 35,57
9e	C_6H_5	C_6H_5	65	Cristaux jaunes F = 126°	$C_{19}H_{18}OS_2$	C 69,90 H 5,55 S 19,64	C 69,88 H 5,55 S 19,30

TABLEAU C (suite)

N°	Nature des substituants		Rdt %	Eb ou F Ref.	Analyses		
	R^1	R^2			Formules	Calc.%	Trouv.%
9f	C_6H_6	p-CH_3-C_6H_4	55	Cristaux jaunes F = 120°	$C_{20}H_{20}OS_2$	C 70,33 H 6,20 S 18,78	C 70,16 H 5,99 S 18,16
9g	C_6H_6		55	Cristaux jaunes F = 127°	$C_{16}H_{16}OS_3$	C 61,40 H 4,85 S 28,93	C 61,42 H 4,80 S 28,89

a) Quand R^1=H on utilise une méthode de préparation décrite (50). On condense un aldéhyde sur la méthyl-5 dithiole-1,2 thione-3,dans l'alcool éthylique en présence de pipéridine. C'est ainsi que nous avons condensé :

- le benzaldéhyde
- le p-chlorobenzaldéhyde
- le p-tolylaldéhyde
- l'aldéhyde thénoïque
- l'aldéhyde furannique

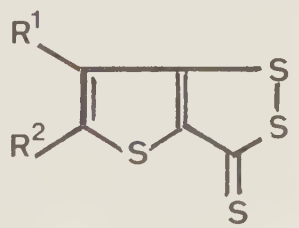
b) R^1 est différent de H on soumet les bis-(méthylthio)-1,1 pentadiène-1,4 ones-3 9 précédemment décrites (tableau C), à l'action du pentasulfure de phosphore.

A une suspension de 60g de P_4S_{10} dans 200 ml de xylène à l'ébullition, on ajoute 20g de composé 9. Le chauffage est maintenu au minimum pendant 45 mn.

Après refroidissement, la solution xylénique est lavée à la soude diluée, puis à l'eau. Après séchage sur chlorure de calcium anhydre, le solvant est éliminé sous vide et le résidu est repris par du benzène pour être chromatographié sur colonne d'alumine. Les alcényl-5 dithiole-1,2 thiones-3 1 ainsi obtenues sont recristallisées dans l'acétate d'éthyle. Le tableau D donne les résultats obtenus.

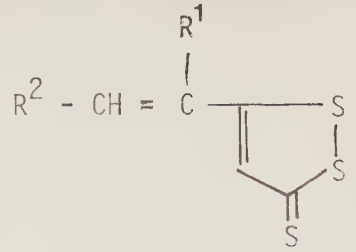
4. Préparation de thiéno[3,2-c]dithiole-1,2 thiones-3 2

Procédé 2



Dans un ballon sont placés 5g d'alcényl-5 dithiole-1,2 thione-3, 7g de soufre en fleur, 20g de biphényle et environ 100 mg de N,N'diorthotolylguanidine. Le mélange est porté à 200° pendant 1h30, sous agitation. Dès le début de la réaction on observe un abondant dégagement de H_2S. Le produit de la réaction, encore chaud est extrait au benzène. On laisse reposer 12 heures. La solution est filtrée et on ajoute 5g de chlorure mercurique dissous dans le minimum d'acétone. Le précipité formé est essoré, lavé à l'acétone et au benzène. On le décompose par une solution aqueuse de sulfure de sodium. La

TABLEAU D



Alcényl-5 dithiole-1,2 thiones-3 1

N°	Nature des substituants		Rdt %	Eb ou F Ref.	Analyses		
	R^1	R^2			Formules	Calc.%	Trouv.%
1a	CH_3	C_6H_5	53	Cristaux rouges F = 104°	$C_{12}H_{10}S_3$	C 57,57 H 4,02 S 38,41	C 57,28 H 4,06 S 38,34
1b	CH_3	p-Cl-C_6H_4	21	Cristaux rouges F = 152°	$C_{12}H_9S_3Cl$	C 50,60 H 3,18 S 33,77	C 50,41 H 3,17 S 33,60
1c	CH_3	p-CH_3-C_6H_4	54	Cristaux rouge orangé F = 133°	$C_{13}H_{12}S_3$	C 59,04 H 4,57 S 36,38	C 58,49 H 4,50 S 36,02
1d	CH_3		32	Cristaux marrons F = 139°	$C_{10}H_8S_4$	C 46,83 H 3,14 S 50,02	C 46,63 H 3,32 S 50,01
1e	C_6H_5	C_6H_5	65	Cristaux rouges F = 138°	$C_{17}H_{12}S_2$	C 65,34 H 3,87 S 30,78	C 65,49 H 3,84 S 30,64

TABLEAU D (suite)

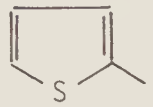
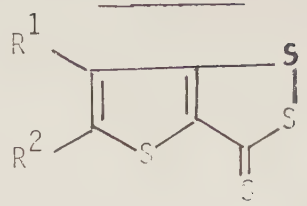
N°	Nature des substituants		Rdt %	Eb ou F Ref.	Formules	Analyses	
	R^1	R^2				Calc.%	Trouv.%
1f	C_6H_6	p-CH_3-C_6H_4	60	Cristaux rouges F = 156°	$C_{18}H_{14}S_3$	C 66,21 H 4,32 S 29,46	C 66,00 H 4,34 S 28,25
1g	C_6H_6		65	Cristaux rouges F = 114°	$C_{15}H_{10}S_4$	C 66,21 H 4,32 S 29,46	C 66,00 H 4,34 S 21,25
1h	H	C_6H_5	40	F = 121°5 (55)			
1i	H	p-Cl-C_6H_4	72	Cristaux briques F = 159°	$C_{11}H_7S_3Cl$	C 57,55 H 4,02 S 38,42	C 57,48 H 4,08 S 38,56
1j	H	CH_3-C_6H_4	40	Cristaux rouges F = 142°	$C_{12}H_{11}S_3$	C 57,55 H 4,02 S 38,42	C 57,48 H 4,08 S 38,56
1k	H		45	Cristaux rouge sombre F = 160°	$C_9H_6S_4$	C 44,59 H 2,49 S 52,91	C 44,31 H 2,58 S 52,86
1l	H		60	F = 142° (55)			

TABLEAU E



Thiéno[3,2-c]dithiole-1,2 thiones-3 2

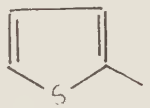
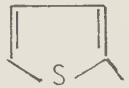
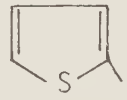
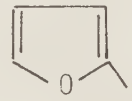
N°	Nature des substituants		Rdt %	Eb ou F Ref.	Analyses		
	R^1	R^2			Formules	Calc.%	Trouv.%
2a	CH_3	C_6H_5	17(2)	Cristaux jaune orangé F = 157°	$C_{12}H_8S_4$	C 51,39 H 2,87 S 45,13	C 50,90 H 2,84 S 45,41
2b	CH_3	p-Cl-C_6H_4	19(2)	Cristaux rouges F = 159°	$C_{12}H_7S_4Cl$	C 45,87 H 2,24 S 40,83	C 45,60 H 2,20 S 40,40
2c	CH_3	p-CH_3-C_6H_4	38(3)	Cristaux orangés F = 164°	$C_{13}H_{10}S_4$	C 53,02 H 3,42 S 43,55	C 52,92 H 3,50 S 43,51
2d	CH_3		10(2)	Cristaux rouge orangé F = 134°	$C_{10}H_6S_5$	C 41,92 H 2,11 S 55,97	C 42,13 H 2,28 S 56,17
2e	C_6H_5	C_6H_5	20(2) 37(3)	Cristaux jaunes F = 201°	$C_{17}H_{10}S_4$	C 59,61 H 2,94 S 37,44	C 59,55 H 3,01 S 37,24

TABLEAU E (suite)

N°	Nature des substituants		Rdt %	Eb ou F Ref.	Analyses		
	R^1	R^2			Formules	Calc.%	Trouv.%
2f	C_6H_5	p-CH_3-C_6H_4	40(3)	Cristaux rouge orangé F = 170°	$C_{18}H_{12}S_4$	C 60,63 H 3,39 S 35,97	C 61,23 H 3,45 S 35,15
2g	C_6H_5		29(3)	Cristaux bruns F = 159°	$C_{15}H_8S_5$	C 51,67 H 2,30 S 46,02	C 51,83 H 2,48 S 45,80
2h	H	C_6H_5	2(2)	Cristaux jaunes F = 172°	$C_{11}H_6S_4$	C 49,59 H 2,27 S 48,17	C 49,52 H 2,30 S 48,08
2i	H	p-Cl-C_6H_4	3(2) 18(3)	Cristaux orangés F = 220°	$C_{11}H_5S_4Cl$	C 43,91 H 1,66 S 42,68	C 44,16 H 1,84 S 42,49
2j	H	p-CH_3-C_6H_4	41(3)	Cristaux orangés F = 170°	$C_{12}H_8S_4$	C 51,39 H 2,87 S 45,74	C 51,50 H 2,83 S 44,79
2k	H		3(2)	Cristaux rouges F = 150°	$C_9H_4S_5$	C 39,67 H 1,48 S 58,75	C 39,48 H 1,52 S 59,01
2l	H		6(2)	Cristaux rouge sombre F = 154°	$C_9H_4OS_4$	C 42,16 H 1,57 S 50,02	C 41,93 H 1,57 S 50,30

dithiole-thione ainsi libérée est extraite au benzène. Après lavage de la solution obtenue à la soude diluée et à l'eau, on sèche sur chlorure de calcium anhydre. Le benzène est chassé sous vide. On reprend l'huile rouge résiduelle par un mélange benzène-éther de pétrole et on effectue une chromatographie sur colonne d'alumine activée. La fraction de tête jaune-orangée à l'élution fournit, après évaporation du solvant un solide qui est recristallisé dans un mélange chloroforme, méthanol.

Procédé 3

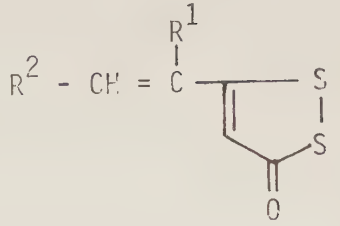
5g d'alcényl-5 dithiole-1,2 thione-3 sont dissous dans un minimum de diméthylformamide (environ 50 ml). Cette solution est ajoutée à chaud à une suspension de 10g de soufre dans 100 ml de ce même solvant. L'ébullition est alors maintenue pendant 16 heures. Dans le premier quart d'heure qui suit l'addition d'alcényl-5 dithiole-1,2 thione-3, on observe un abondant dégagement d'H_2S, pendant qu'une coloration verte apparaît. Le diméthylformamide est chassé sous vide. Le résidu est repris au benzène à chaud, et chromatographié sur alumine activée comme dans le mode opératoire 3, les caractéristiques de l'ensemble des thiéno[3,2-c]dithiole-1,2 thiones-3 2 ainsi préparées sont indiquées dans le tableau E.

5. Oxydation mercurique des composés 1 et 2 (5,29)

A une solution chaude de 0,005 mole de dithiole-1,2 thione-3 dans 30 ml d'acétone, on ajoute 640 mg d'acétate mercurique en solution dans 15 ml d'acide acétique cristallisable. La moitié du solvant est distillée, puis le résidu est neutralisé par une solution de bicarbonate de sodium. La dithiole-1,2 one-3 est alors extraite au chloroforme. La phase chloroformique est lavée à l'eau et séchée sur sulfate de sodium anhydre. Après évaporation du solvant, le résidu est repris par du benzène et chromatographié sur colonne d'alumine. On obtient ainsi un solide blanc ou légèrement jaune qui est recristallisé dans un mélange chloroforme-méthanol. Le rendement est pratiquement quantitatif.

Les tableaux F et G donnent les résultats obtenus pour les alcényl-5 dithiole-1,2 ones-3 et les thiéno[3,2-c]dithiole-1,2 ones-3.

TABLEAU I



Alcényl-5 dithiole-1,2 ones-3 diversement substituées 10

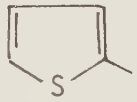
N°	Nature des substituants		Rdt %	Eb ou F Ref.	Analyses		
	R^1	R^2			Formules	Calc.%	Trouv.%
10a	CH_3	C_6H_5	94	Cristaux blancs F = 104°	$C_{12}H_{10}OS_2$	C 61,50 H 4,30 S 27,37	C 61,47 H 4,35 S 27,08
10b	CH_3	p-Cl-C_6H_4	91	Paillettes blanches F = 119°	$C_{12}H_9OS_2Cl$	C 53,62 H 3,37 S 23,86	C 53,64 H 3,35 S 23,56
10c	CH_3	p-CH_3-C_6H_4	89	Cristaux blancs F = 108°	$C_{13}H_{12}OS_2$	C 62,86 H 4,87 S 25,82	C 62,47 H 4,85 S 25,61
10d	CH_3		96	Paillettes blanches F = 136°	$C_{10}H_8OS_3$	C 49,96 H 4,08 S 21,63	C 49,74 H 3,30 S 39,85
10e	C_6H_5	C_6H_5	92	Paillettes blanches F = 99°	$C_{17}H_{12}OS_2$	C 68,89 H 4,08 S 21,63	C 68,86 H 4,05 S 21,86

TABLEAU F (suite)

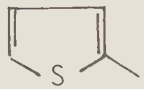
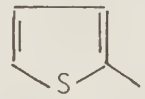
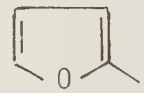
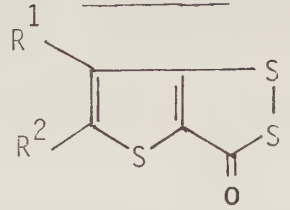
N°	Nature des substituants		Rdt %	Eb ou F Ref.	Analyses		
	R^1	R^2			Formules	Calc.%	Trouv.%
10f	C_6H_5	CH_3-C_6H_5	95	Cristaux légèrement jaunes ; F = 100°	$C_{18}H_{14}OS_2$	C 69,64 H 4,54 S 20,66	C 69,97 H 4,64 S 20,57
10g	C_6H_5		95	Cristaux blancs F = 106°	$C_{15}H_{10}OS_3$	C 59,56 H 3,33 S 31,80	C 59,32 H 3,23 S 31,74
10i	H	p-Cl-C_6H_4	99	Cristaux blancs F = 134°	$C_{11}H_7OS_2Cl$	C 51,86 H 2,77 S 25,17	C 51,84 H 2,76 S 24,98
10j	H	p-$CH_3C_6H_4$	91	Paillettes blanches F = 126°	$C_{12}H_{12}OS_2$	C 61,51 H 4,30 S 27,37	C 61,37 H 4,22 S 27,51
10k	H		93	Aiguilles blanches F = 127°	$C_9H_6OS_3$	C 47,75 H 2,67 S 42,50	C 47,00 H 3,05 S 42,44
10l	H		94	Cristaux blanc jaunâtre F = 85°	$C_9H_6O_2S_2$	C 51,40 H 2,87 S 30,50	C 50,75 H 2,86 S 29,87

TABLEAU G



Thiéno [3,2-c] dithiole-1,2 ones-3 11

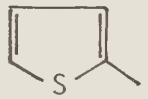
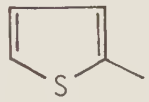
N°	Nature des substituants		Rdt %	Eb ou F Ref.	Analyses		
	R^1	R^2			Formules	Calc.%	Trouv.%
11a	CH_3	C_6H_5	94	Paillettes blanches F = 106°	$C_{12}H_8OS_3$	C 54,51 H 3,05 S 36,38	C 54,88 H 3,02 S 35,98
11b	CH_3	p-Cl-C_6H_4	97	Cristaux blancs F = 139°	$C_{12}H_7OS_3Cl$	C 48,23 H 2,36 S 3,19	C 48,52 H 2,40 S 31,85
11c	CH_3	p-CH_3-C_6H_4	92	Paillettes blanches F = 109°	$C_{13}H_{10}OS_3$	C 56,08 H 3,62 S 34,55	C 56,15 H 3,62 S 34,77
11d	CH_3		95	Cristaux blancs F = 148°	$C_{10}H_6OS_4$	C 44,41 H 2,24 S 47,73	C 44,61 H 2,16 S 46,36
11e	C_6H_5	C_6H_5	53	Cristaux blancs F = 166°	$C_{17}H_{10}OS_3$	C 62,54 H 3,09 S 29,47	C 62,73 H 3,30 S 29,46

TABLEAU G (suite)

N°	Nature des substituants		Rdt %	Eb ou F Ref.	Analyses		
	R^1	R^2			Formules	Calc.%	Trouv.%
11f	C_6H_5	p-CH_3-C_6H_4	92	Paillettes blanches F = 178°	$C_{18}H_{12}OS_3$	C 63,50 H 3,55 S 29,47	C 62,73 H 3,30 S 29,46
11g	C_6H_5		95	Cristaux blancs F = 152°	$C_{15}H_8OS_4$	C 54,18 H 2,42 S 38,58	C 54,21 H 2,55 S 38,93
11h	H	C_6H_5	92	Cristaux blancs F = 120°	$C_{11}H_6OS_3$	C 52,77 H 2,41 S 38,42	C 52,40 H 2,45 S 38,75
11i	H	p-Cl-C_6H_4	93	Paillettes blanches F = 190°	$C_{11}H_5OS_3Cl$	C 46,38 H 1,77 S 33,77	C 45,95 H 1,80 S 34,25

6. Action du soufre dans le diméthylformamide sur les alcényl-5 dithiole-1,2 ones-3

La réaction de sulfuration des alcényl-5 dithiole-1,2 ones-3 dans les conditions expérimentales indiquées précédemment conduit directement aux thiéno[3,2-c]dithiole-1,2 thiones-3 2. Il faut noter que dans ce cas les rendements sont extrêmement faibles, de l'ordre de 5% au maximum.

7. Action du pentasulfure de phosphore dans la pyridine, sur l'hydroxy-3 phényl-5 thénoate-2 d'éthyle

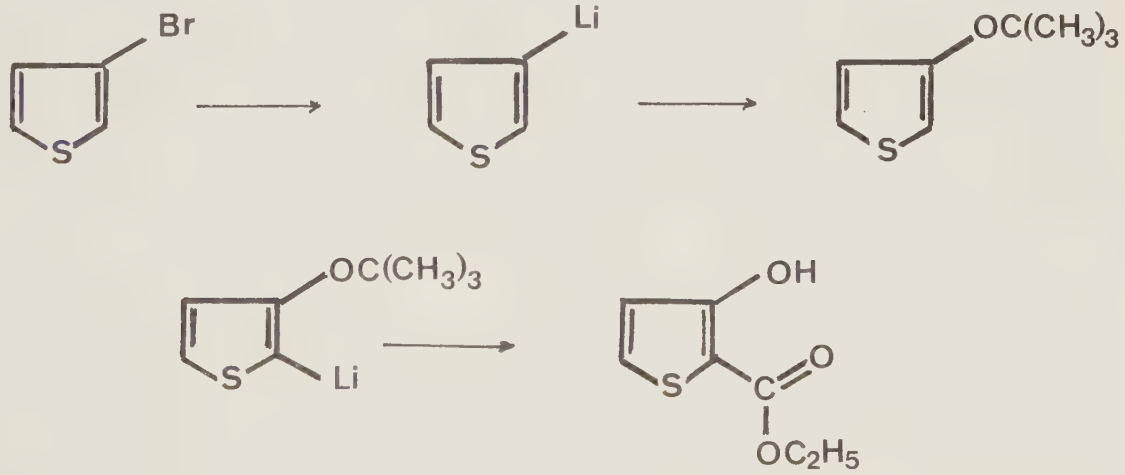
On chauffe pendant une heure à reflux un mélange de 45g de pentasulfure de phosphore, 10g d'hydroxy-3 phényl-5 thénoate-2 d'éthyle et 300 ml de pyridine, puis on verse le mélange chaud dans 500 ml d'eau bouillante. Après extraction au benzène, la fraction organique est lavée à l'acide chlorhydrique dilué, puis à l'eau. Après chromatographie sur colonne d'alumine activée, on isole la phényl-5 thiéno[3,2-c]dithiole-1,2 thione-3 2h. Un point de fusion mélangé et l'examen des spectres IR et de RMN ont permis d'identifier le composé obtenu.

CHAPITRE II

A. SYNTHESE ET ETUDE D'HYDROXY-3 THENOATES-2 D'ALKYLE, D'HYDROXY-4 THENOATES-3 D'ALKYLE ET DE THIENO[3,4-c]DITHIOLE-1,2 THIONES-3

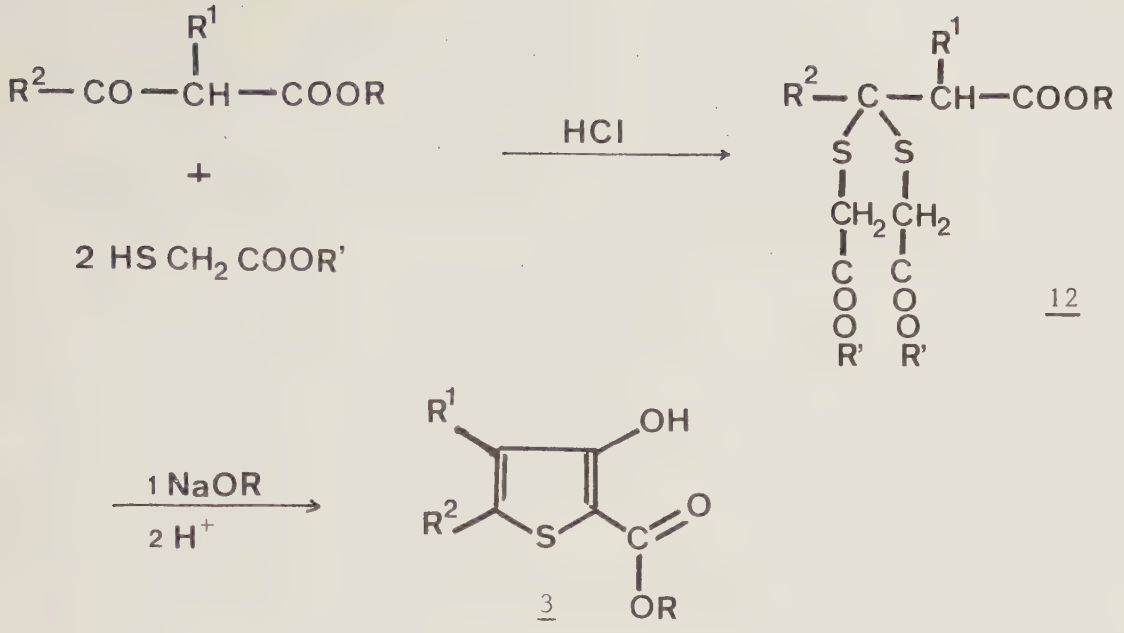
PARTIE THEORIQUE

Les hydroxy-3 thénoates-2 d'alkyle 3 ont fait l'objet de nombreuses études. En particulier, M.J. JAKOBSEN et S.O. LAWESSON (27) ont repris dans un article général les différents aspects de la préparation et des propriétés des dérivés de ce type. Une méthode de synthèse progressive de l'hydroxy-3 thénoate-2 d'éthyle à partir du bromo-3 thiophène y est décrite (23).

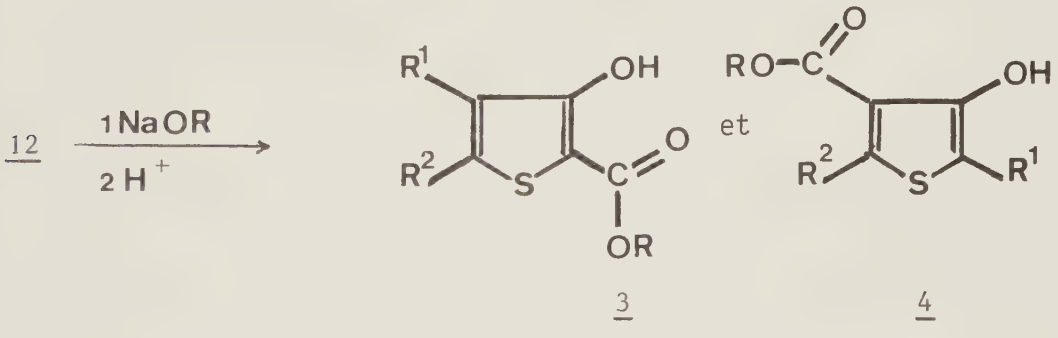


Les nombreux autres modes de préparation connus, font en général appel à une cyclisation de Dieckmann (14,21,22).

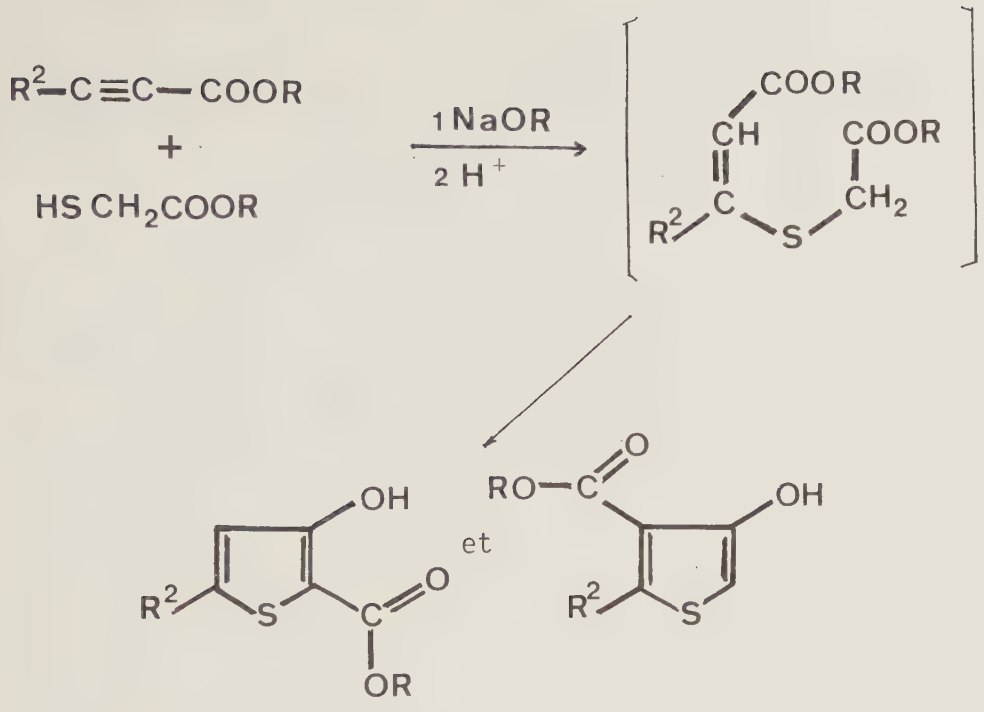
Il est possible d'accéder aux composés 3 à partir d'esters β-cétoniques ou β-aldéhydiques.



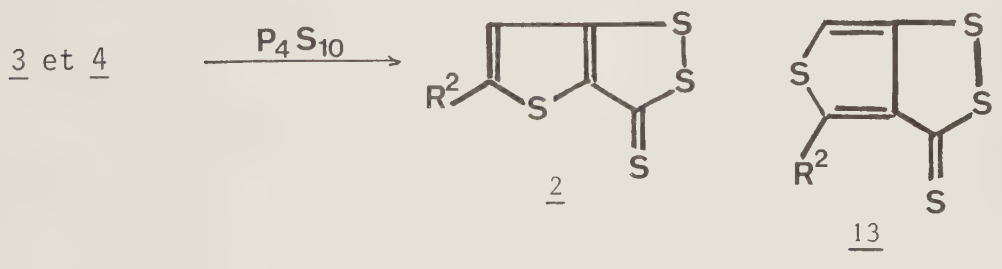
Dans tous les cas étudiés, il nous est apparu que cette réaction était univoque. Nous n'avons pas observé la double condensation que mentionnent H.J. JAKOBSEN et S.O. LAWESSON (27) à partir du composé 12 où R^1 = H ; R^2 étant $(CH_3)_2CH$ ou $(CH_3)_3C$.



Par contre lorsque nous avons fait réagir une mole de thioglycolate d'alkyle sur une mole d'ester d'acide aryl-propiolique ou thiényl-propiolique, en présence d'une mole d'alcoolate, selon un mode opératoire connu (14,21) nous avons toujours obtenu un mélange d'esters 3 et 4.

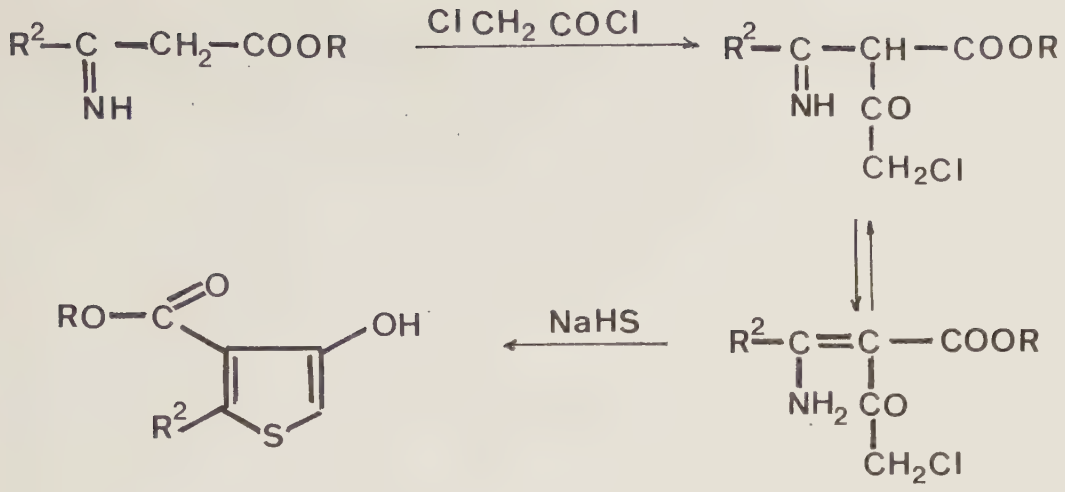


Les isomères 3 et 4 sont difficilement séparables par les méthodes de purification classiques, distillation, recristallisation et chromatographie. Leur existence est mise en évidence par l'étude de l'action du pentasulfure de phosphore sur le produit isolé dans la réaction. Nous notons la formation de deux thiéno-dithiole-thiones 2 et 13 facilement séparables par chromatographie sur colonne d'alumine activée.



Les aryl-4 thiéno[3,4-c]dithiole-1,2 thiones-3 13 à notre connaissance ne sont pas décrites.

Les composés du type 4 peuvent être préparés de façon indépendante, par condensation d'un β-iminoester sur le chlorure de l'acide monochloracétique en présence de pyridine, puis en cyclisant le dérivé obtenu par le sulfure acide de sodium (3,4,14).

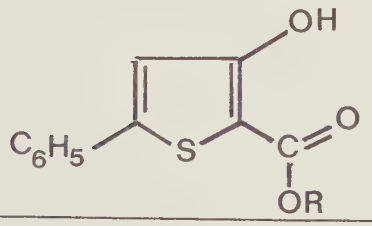


L'action du pentasulfure de phosphore sur les hydroxy-esters 4 conduit bien aux thiéno [3,4-c] dithiole-1,2 thiones-3 13. La désulfuration de la phényl-4 thiéno [3,4-c] dithiole-1,2 thione-3, par le nickel de Raney, permet d'isoler le méthyl-2 phényl-1 butane qui a été identifié par comparaison de ses spectres avec ceux d'un échantillon préparé par action du benzyl-sodium sur le bromo-2 butane (38).

La formation des deux esters thiophéniques 3 et 4 a pu être aussi confirmée par l'étude des spectres de RMN du mélange obtenu. Ces spectres présentent deux signaux distincts correspondant à des protons non équivalents du groupement hydroxy. Ceci montre bien l'existence des deux isomères 3 et 4 dans lesquels les degrés de chélation, entre ces protons et les carbonyles en α, sont différents. L'étude de telles interactions entre les hydroxyles et les carbonyles dans ces composés a été effectuée par H.J. JAKOBSEN et S.O. LAWESSON (27). Dans le cas où R^2 est un radical phényle δ_{OH} = 9,63 ppm pour 3 et 9,33 ppm pour 4. Les pourcentages d'isomères, pour cet exemple peut être évalués à 60% en composé 4 et 40% en 3.

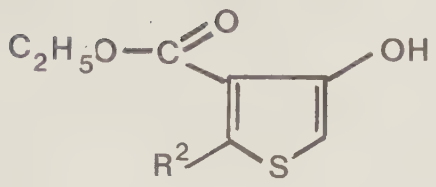
Spectres de RMN de quelques aryl-5 hydroxy-3 thénoates-2 d'alkyle 3 et d'hydroxy-4 thiophène carboxylates-3 d'alkyle 4

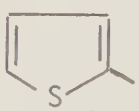
TABLEAU A



N°	R	Déplacements chimiques
3p	CH_3	($CDCl_3$) 1 proton à 9,63 ppm (singulet) OH.(chélaté) 1 proton à 6,71 ppm (singulet) 1 proton thiophénique en 4 5 protons vers 7,20 ppm (massif aromatique) 3 protons à 3,91 ppm -OCH_3 (ester)
3g	C_2H_5	($CDCl_3$) 1 proton à 9,54 ppm (singulet) OH.(chélaté) 1 proton à 6,65 ppm (singulet) 1 proton thiophénique en 4 5 protons vers 7,20 ppm (1 massif aromatique) 2 protons à 4,10 ppm (quadruplet) OCH_2 J = 8 Hz 3 protons à 1 ppm (triplet) CH_3 J = 8 Hz

TABLEAU B

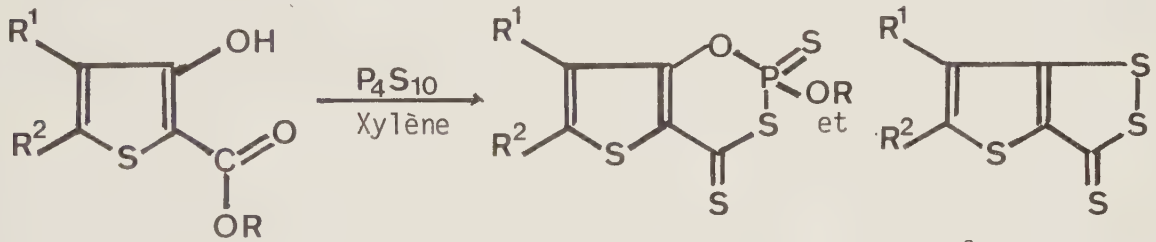


N°	R^2	Déplacements chimiques
4a	C_6H_5	($CDCl_3$) 1 proton à 9,33 ppm (singulet) OH (chélaté) 1 proton à 6,35 ppm (singulet) 1 proton thiophénique en 5 5 protons à 7,20 ppm (massif aromatique) 2 protons à 4,05 ppm (quadruplet) OCH_2 J=7Hz 3 protons à 1 ppm (triplet) CH_3- J=7 Hz
4c	CH_3-C_6H_4	($CDCl_3$) 1 proton à 9,20 ppm (singulet) OH (chélaté) 1 proton à 7,04 ppm (singulet) 1 proton thiophénique en 5 4 protons entre 7,20 et 7,50 ppm (massif aromatique) 2 protons à 4,05 ppm (quadruplet) OCH_2 J=7 Hz 3 protons à 1,1 ppm (triplet) CH_3 ester J=7 Hz 3 protons à 2,30 ppm (singulet) CH_3
4d		($CDCl_3$) 1 proton à 9,21 ppm (singulet) OH (chélaté) 4 protons entre 7,20 et 7,40 ppm 4 protons thiophéniques 2 protons à 4,05 ppm (quadruplet) OCH_2 J = 7 Hz 3 protons à 1,15 ppm (triplet) CH_3 J = 7 Hz

B. SYNTHESE ET ETUDE DES ALKOXY-2 THIENO[2,3-e] OXATHIAPHOSPHORINNE-1,3,2P^{V} DITHIONES-2,4.

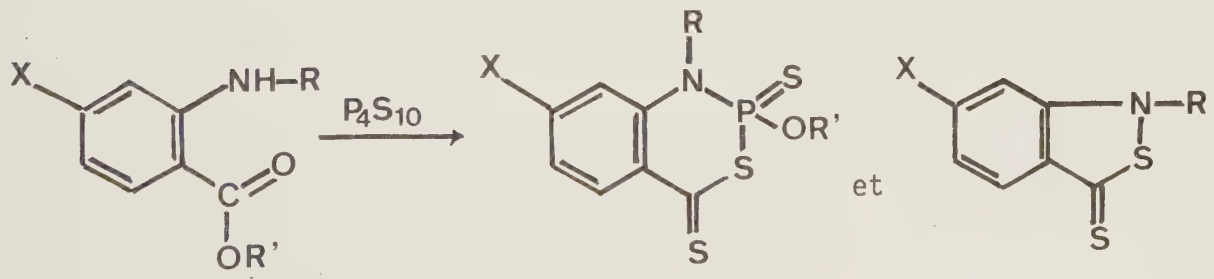
Dans le chapitre précédent nous avons vu que le pentasulfure de phosphore dans la pyridine, réagit sur les hydroxy-3 thénoates-2 d'alkyle, pour former des thiéno[3,2-c]dithiole-1,2 thiones-3 2.

L'étude de cette même réaction, dans divers solvants habituels de sulfuration, benzène, toluène, xylène et sulfure de carbone a permis d'isoler le composé 2 attendu et une alkoxy-2 thiéno[2,3-e]oxathiaphosphorinne-1,3,2P^{V}dithione-2,4 5.



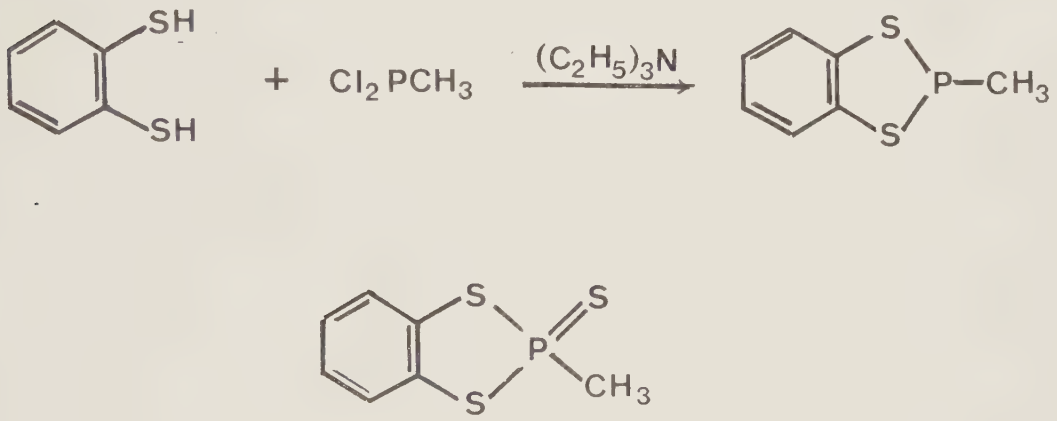
3 5 2

En faisant réagir le pentasulfure de phosphore, dans les mêmes conditions, sur les esters d'acides o-acylaminobenzoïques, L. LEGRAND et N. LOZAC'H (36) ont mis en évidence la formation de composés analogues à 5, les aryl-1 dihydro-1,2 benzothiazaphosphorine-3,1,2P^{V}dithiones-2,4



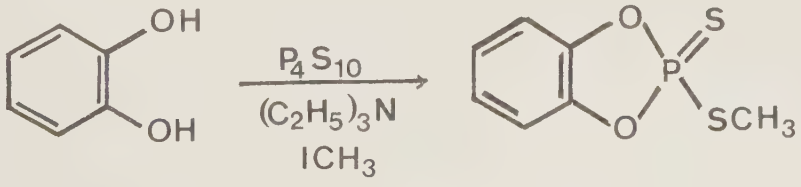
Dans ces deux cas il y a formation du cycle phosphoré et migration de OR du groupe ester carboxylique vers le phosphore. Ceci n'avait jamais été observé jusqu'à présent dans les différentes réactions mettant en jeu le pentasulfure de phosphore. Toutefois un certain nombre d'hétérocycles phosphorés dans lesquels le phosphore est quinquevalent ont été synthétisés récemment.

Le benzènedithiol-1,2 traité par la chlorométhylphosphine en présence de triéthylamine, fournit le méthyl-2 benzodithiophosphole-1,3,2P qui soumis à l'action du soufre permet d'obtenir le méthyl-2 benzodithiaphosphole-1,3,2P^{V}thione-2 (75).



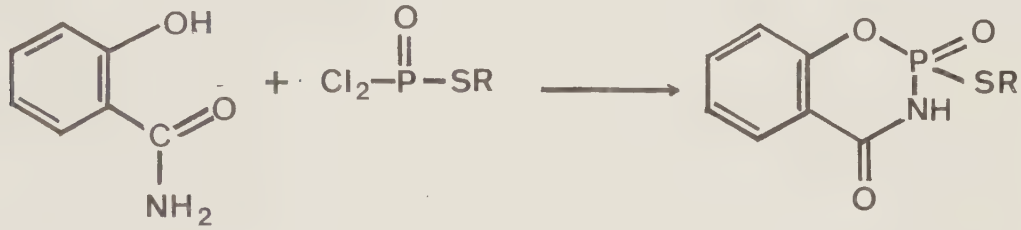
Une réaction comparable à partir du pyrocatéchol conduit à la formation de benzodioxaphosphole-1,3,2P^{V}thione-2 (76).

La méthylthio-2 benzodioxaphosphole-1,3,2P^{V} a été préparée par action du pentasulfure de phosphore sur le pyrocatéchol(dans le toluène, en présence de triéthylamine), suivie d'une méthylation (28).



A partir de la saligénine, certains auteurs (29) ont préparé des alkylthio benzodioxaphosphorine-1,3,2,P^Vthiones-3.

Récemment, ces mêmes auteurs ont réalisé la préparation de quelques dérivés de l'orthosalicylamide (30).



Les alkoxy-2 thiéno[2,3-c]oxathiaphosphorinne-1,3,2P^V dithiones-2,4 5 se présentent sous forme de cristaux dont la coloration varie de l'orangé au rouge. Ils sont peu stables à la lumière et à la chaleur. L'isolement de ces composés dans le cas où R^2 est un substituant aromatique s'est avéré très difficile. Seul un dérivé de ce type a pu être obtenu à l'état pur quand $R^2 = C_6H_5$ $R = CH_3$. Par contre, lorsque R^1 et R^2 sont des radicaux aliphatiques, surtout dans le cas des éthoxy-2 thiéno[2,3-e]oxathiaphosphorinne-1,3,2P^Vdithiones-2,4, la purification et la conservation de ces dérivés sont plus aisées.

Les rendements en composés 5 varient entre 80 et 40% tandis que les pourcentages en thiéno[3,2-c]dithiole-1,2 thione-3 formée ne dépassent jamais 10%. Le solvant de la réaction qui nous a paru le plus adéquat est le xylène, car dans ces conditions le composé phosphoré se forme au bout de quelques minutes. Le pentasulfure de phosphore réagit beaucoup plus lentement au reflux du toluène, du benzène et du sulfure de carbone.

A titre de comparaison, nous avons étudié la réactivité du salicylate de méthyle, dans les mêmes conditions. Après dix heures de chauffage, dans le xylène, nous observons la formation d'une faible quantité de benzodithiole-1,2 thione-3. Dans la tétraline, donc à température plus élevée on obtient une huile rouge dont nous n'avons pu isoler aucun composé

défini mais où l'on a cependant pu mettre en évidence la présence d'un groupement P-OCH_3 par l'étude des spectres de RMN. Un composé analogue à 5 pourrait donc se former dans ce cas. Il ne semble pas que les alkoxy-2 thiéno[2,3-e]oxathiaphosphorinne-1,3,2P^Vdithiones-2,4 soient des composés intermédiaires dans la formation des thiéno[3,2-c]dithiole-1,2 thiones-3 car par chauffage de 5 en présence de pentasulfure de phosphore dans le xylène, on récupère en fin de réaction la totalité du réactif de départ.

Spectres de RMN de quelques thiéno[3,2-c]dithiole-1,2 thiones-3 2 et des alkoxy-2 thiéno[2,3-e]oxathiaphosphorinne-1,3,2P^Vdithiones-2,4 5 correspondants

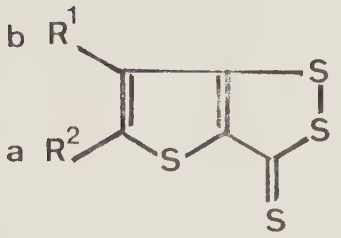
L'étude des spectres de RMN des composés 2 et 5 a permis de déterminer la structure des alkoxy-2 thiéno[2,3-e]oxathiaphosphorinne-1,3,2P^V dithiones-2,4. Les spectres ont été obtenus à partir des composés du type 5 et 2 en solution dans le deutérochloroforme avec un appareil VARIAN type A 60. Les déplacements chimiques sont mesurés par rapport au TMS pris comme référence interne.

Les résultats sont rassemblés dans les tableaux A et B.

La comparaison des valeurs des déplacements chimiques dans les tableaux A et B permet d'attribuer avec certitude les pics des spectres. Les différents substituants du noyau thiophénique R^1 et R^2 donnent des signaux, en parfait accord avec ce qu'on peut attendre pour les composés 2 et 5.

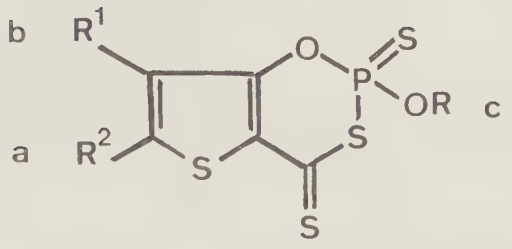
En ce qui concerne les spectres de RMN des composés 5, on observe que le groupement méthoxy lié au phosphore se présente sous forme d'un doublet, par suite du couplage du méthyle et du phosphore par l'intermédiaire de l'oxygène. Ceci est caractéristique des esters phosphoriques, phosphineux et phosphoreux (49,60). La constante de couplage dans ce cas, est de 16 Hz. L. LEGRAND et N. LOZAC'H ont obtenu les mêmes résultats pour les aryl-1 alkoxy-2 dihydro-1,2 benzothiazaphosphorine-3,1,2P^V dithiones-2,4 (36).

TABLEAU C



N°	R^1	R^2	Déplacements chimiques
2n	H	CH_3	3 protons a : 2,57 ppm (doublet) J=1 Hz 1 proton b : 6,92 ppm (quadruplet) J=1 Hz
2p	CH_3	CH_3	3 protons a : 2,48 ppm (singulet) 3 protons b : 2,18 ppm (singulet)
2q	C_2H_5	CH_3	3 protons a : 2,21 ppm 5 protons b : CH_2 2,87 ppm (quadruplet) J=8 Hz CH_3 1,35 ppm (triplet) J=8 Hz

TABLEAU D

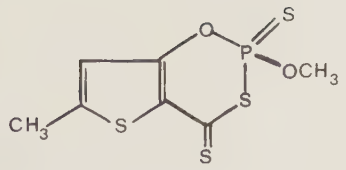


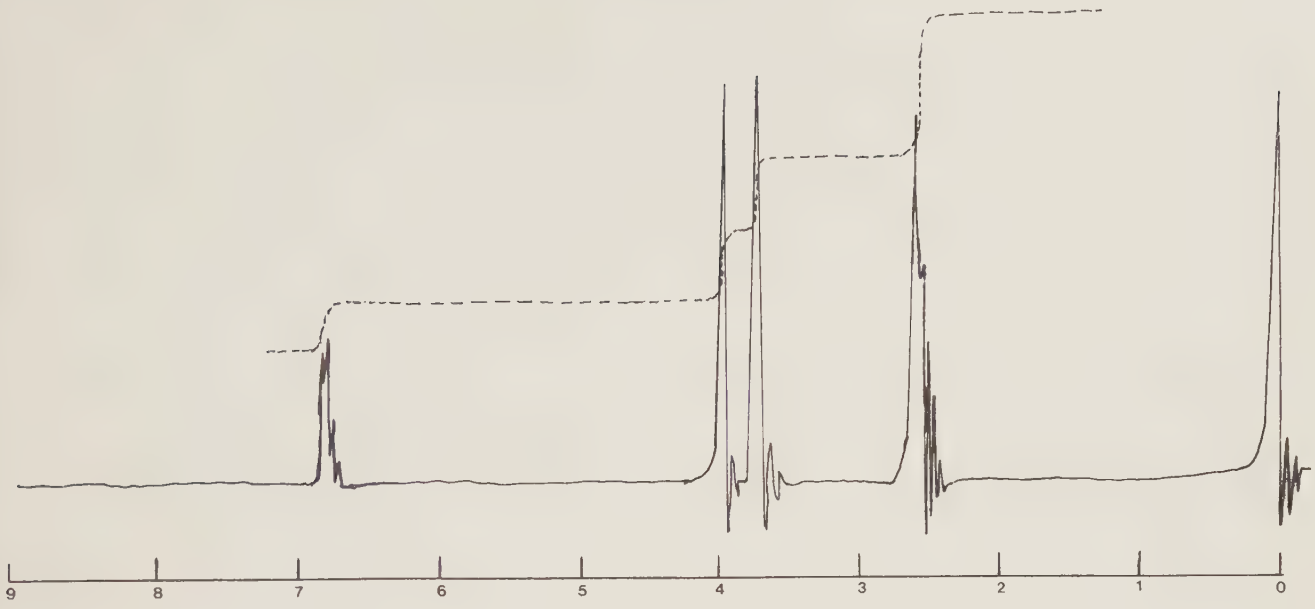
N°	R^1	R^2	R	Déplacements chimiques
5c	H	CH_3	CH_3	3 protons a : 2,52 ppm (doublet) J=1 Hz 1 proton b : 6,82 ppm (quadruplet) J=1 Hz 3 protons c : 3,89 ppm (doublet) J_{CH_3-P} = 16 Hz
5d	H	CH_3	C_2H_5	3 protons a : 2,50 ppm (doublet) J=1 Hz 1 proton b : 6,77 ppm (quadruplet) J=1Hz 5 protons c : CH_2 : 4,3 ppm J_{CH_2-P}=16 Hz (octet) $J_{CH_3-CH_2}$=8 Hz CH_3 : 1,32 ppm $J_{CH_3-CH_2}$=8 Hz (triplet)
5g	CH_3	CH_3	CH_3	3 protons a : 2,52 ppm (singulet) 3 protons b : 2,19 ppm (singulet) 3 protons c : 3,88 ppm (doublet) J_{CH_3-P}=16 Hz
5h	CH_3	CH_3	C_2H_5	3 protons a : 2,40 ppm (singulet) 3 protons b : 2,13 ppm (singulet) 5 protons c : CH_2 : 4,29 J_{CH_2-P}=16 Hz (octet) $J_{CH_2-CH_3}$=8 Hz CH_3 : 1,32 ppm $J_{CH_3-CH_2}$=8 Hz (triplet)

TABLEAU D (suite)

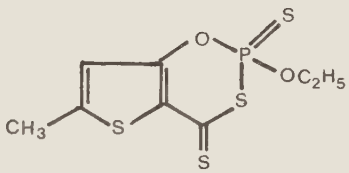
N°	R^1	R^2	R	Déplacements chimiques
5i	C_2H_5	CH_3	CH_3	3 protons a : 2,43 ppm (singulet) 5 protons b : CH_2 : 2,60 ppm $J_{CH_2-CH_3}$=8 Hz (quadruplet) CH_3 : 1,16 ppm $J_{CH_3-CH_2}$=8 Hz (triplet) 3 protons c : 3,87 ppm (doublet) J_{CH_3-P}=16 Hz
5f	C_2H_5	CH_3	C_2H_5	3 protons a : 2,42 ppm (singulet) 5 protons b : CH_2 : 2,58 ppm $J_{CH_2-CH_3}$=8 Hz (quadruplet) CH_3 : 1,16 ppm $J_{CH_3-CH_2}$=8 Hz (triplet) 5 protons c : CH_2 : 4,29 ppm J_{CH_2-P}=16 Hz (octet) $J_{CH_2-CH_3}$=7 Hz CH_3 : 1,32 ppm $J_{CH_3-CH_2}$=7 Hz (triplet)

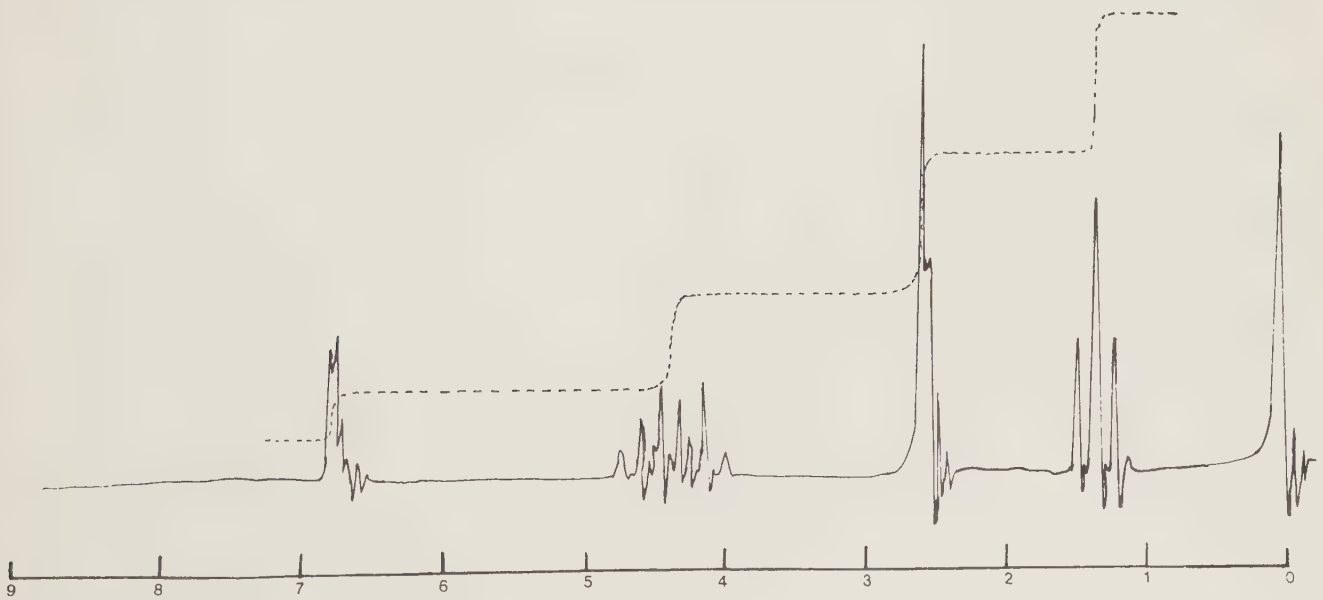
Spectre de **RMN** de





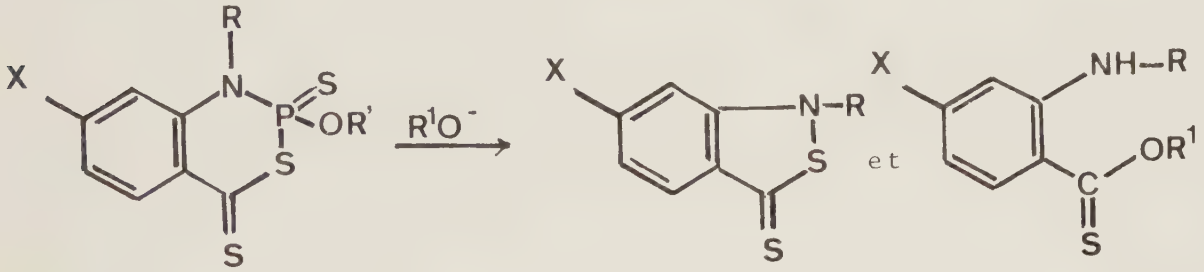
Spectre de **RMN** de



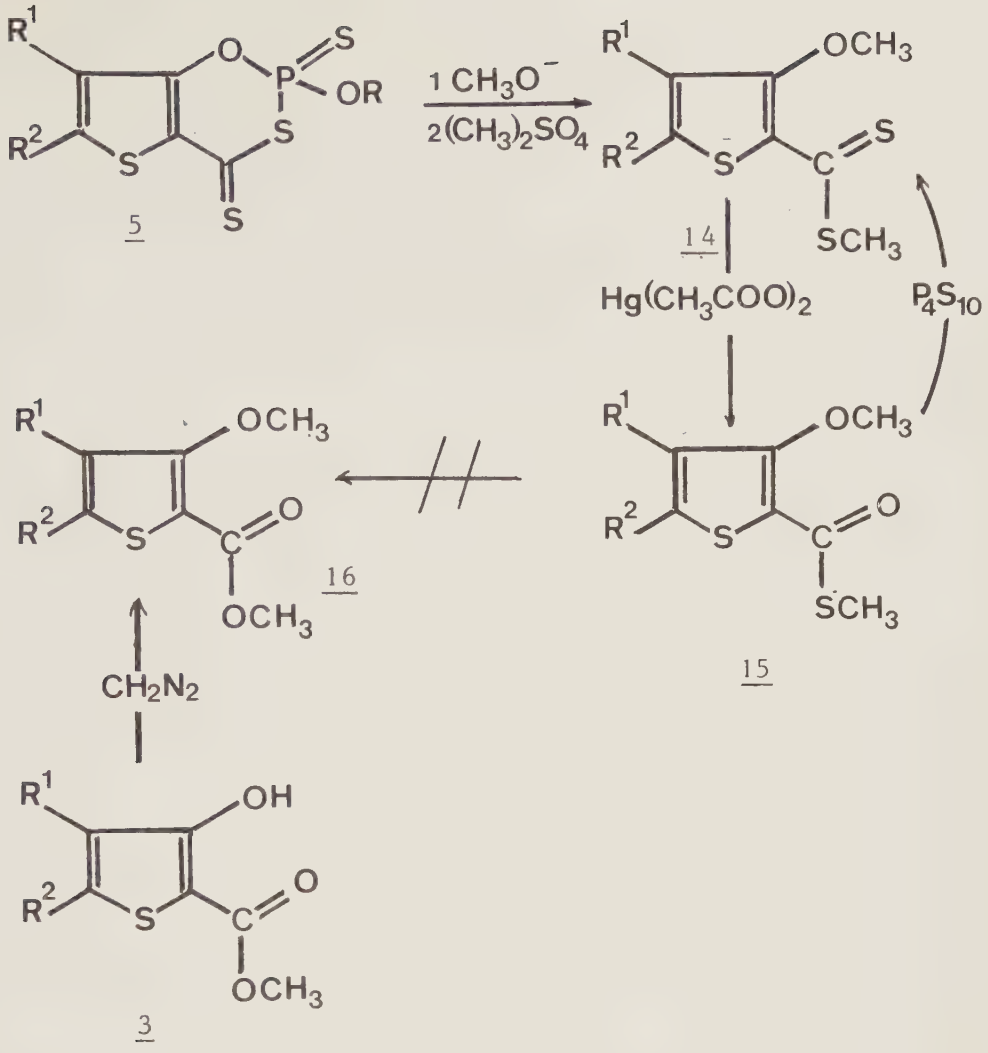


Etude de la dégradation alcaline des composés 5

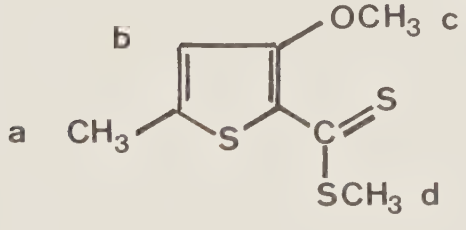
Les alkoxy-2 thiéno[2,3-e]oxathiaphosphorinne-1,3,2P^{V}dithiones-2,4 sont décomposées par la soude diluée même à froid. Dans ces réactions de décomposition il n'a pas été possible d'isoler de produit défini comme dans le cas des aryl-1 alkoxy-2 dihydro-1,2 benzothiazaphosphorine-3,1,2P^{V} dithiones-2,4 (36).



En faisant réagir la soude ou la potasse alcoolique sur les composés 5 puis en méthylant à l'aide de sulfate de méthyle, on obtient des méthoxy-3 carbodithioates-2 de S-méthyle 14 qui peuvent être oxydés, par l'acétate mercurique, en méthoxy-3 thiophène carbothioates de S-méthyle 15. Par action du méthylate de sodium ces derniers dérivés n'ont pu être transformés en méthoxy-3 thénoates-2 de méthyle 16. Les dithioesters 14 ont été synthétisés par action du pentasulfure de phosphore fraîchement recristallisé, sur 15, selon une méthode récemment décrite par C. TREBAUL (71).



L'étude des spectres de RMN de 14 et 15 confirment leur structure.



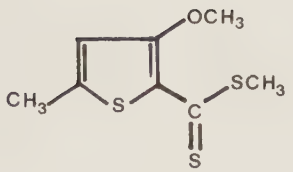
3 protons a : 2,43 ppm (doublet) J=1 Hz

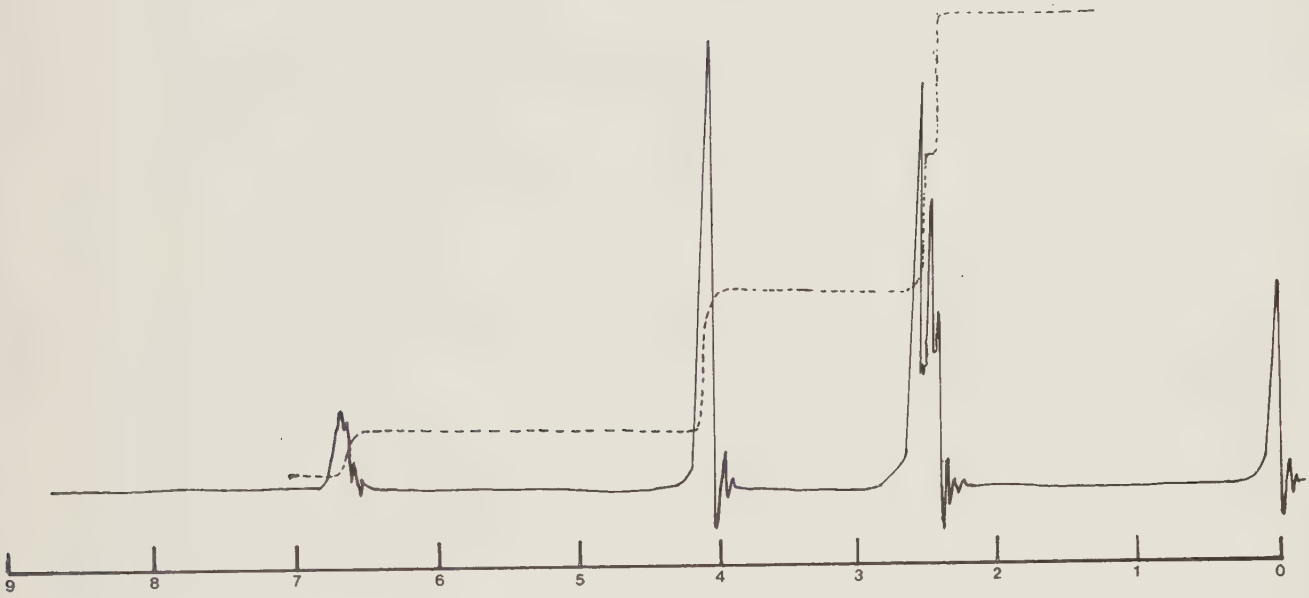
1 proton b : 6,68 ppm (quadruplet) J=1 Hz

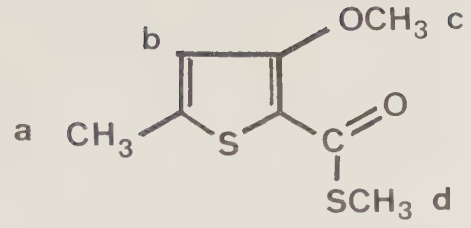
3 protons c : 4,14 ppm (singulet)

3 protons d : 2,48 ppm (singulet)

Spectre de **RMN** de







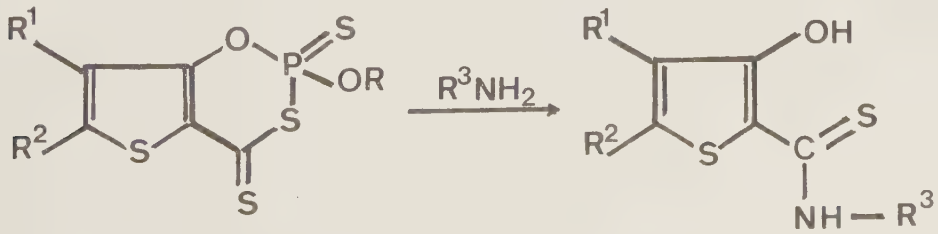
3 protons a : 2,50 ppm (doublet) J=1 Hz
1 proton b : 6,64 ppm (quadruplet) J=1 Hz
3 protons c : 3,94 ppm (singulet)
3 protons d : 2,48 ppm (singulet)

L'étude d'une part des spectres de RMN et d'autre part de la dégradation alcaline des alkoxy-3 thiéno[2,3-e]oxathiaphosphorinne-1,3,2P^{V} dithiones-2,4 a permis d'établir avec certitude la structure de celles-ci.

Action de quelques amines primaires sur des alkoxy-2 thiéno[2,3-e] oxathiaphosphorinne-1,3,2P^{V}dithiones-2,4 5

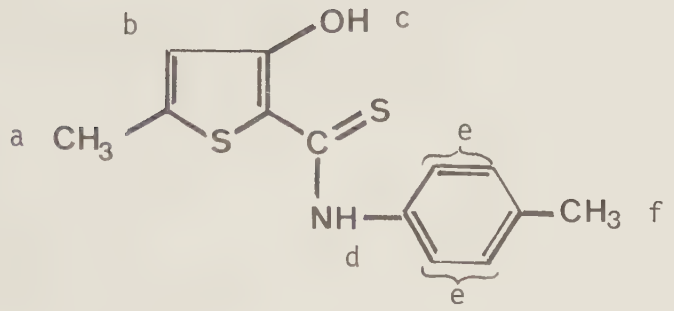
Les amines primaires réagissent sur les composés 5, au reflux de l'éthanol, pour donner des hydroxy-3 thiophène thiocarboxamides-2 N-substitués 17.

La structure des composés 17 a pu être établie par l'étude des spectres de RMN. Sur ceux-ci on peut noter un singulet vers 12,50 ppm caractéristique du proton d'un groupement hydroxyle, un singulet vers 8 ppm que l'on peut attribuer à un hydrogène d'une fonction amine secondaire non chélatée.



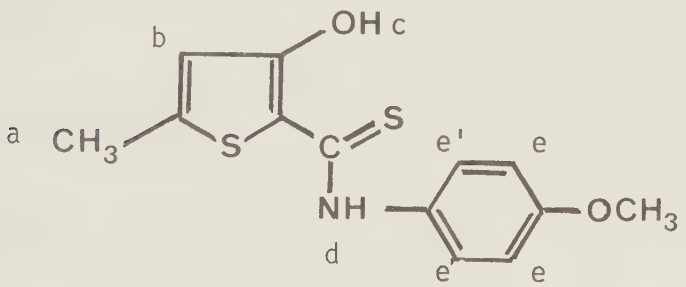
17

Spectres de RMN de quelques hydroxy-3 thiophène thiocarboxamides-2 substitués 17



($CDCl_3$)

3 protons a : 2,30 ppm (doublet) J=1 Hz
1 proton b : 6,46 ppm (quadruplet) J=1 Hz
1 proton c :12,50 ppm (singulet)
1 proton d : 8,10 ppm (singulet)
4 protons e : entre 7 et 7,5 ppm (multiplet)
3 protons f : à 2,26 ppm (singulet)

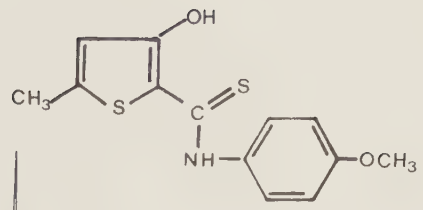


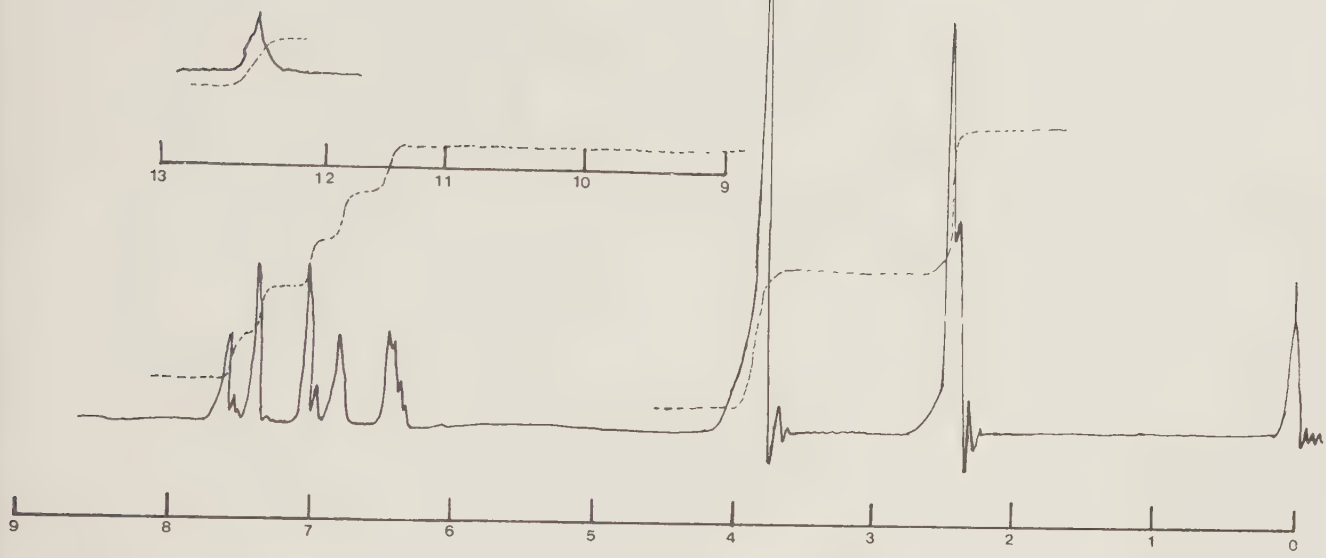
($(CD_3)_2S=O$)

3 protons a : 2,80 ppm (doublet) J=1 Hz
1 proton b : 6,61 ppm (quadruplet) J=1 Hz
1 proton c :12,4 ppm (singulet)
2 protons e : 6,93 ppm (doublet) J=9 Hz
2 protons e': 7,60 ppm (doublet) J=9 Hz
3 protons f : 3,80 ppm (singulet)

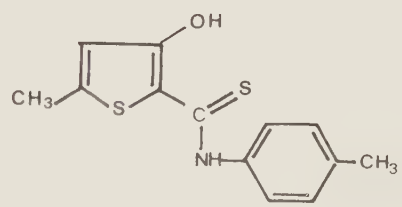
Spectre de **RMN** de

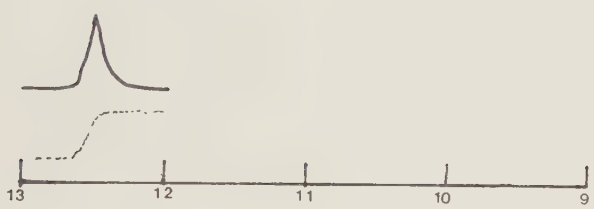
$(CD)_3SO$

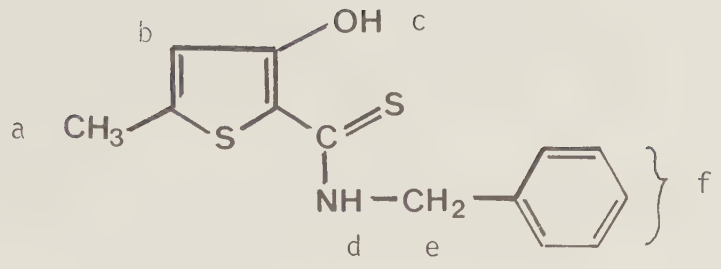




Spectre de **RMN** de







($CDCl_3$)

3 protons a : 2,30 ppm (doublet) J=1 Hz
1 proton b : 6,37 ppm (quadruplet)
1 proton c :12,20 ppm (singulet)
1 proton d : 6,87 ppm (massif large)
2 protons e : 4,80 ppm (doublet) J=4,5 Hz
5 protons f : 7,20 ppm (massif aromatique)

PARTIE EXPERIMENTALE

1. Préparation d'hydroxy-3 thénoates-2 d'alkyle diversement substitués 3 à partir d'esters β-cétoniques ou β-aldéhydiques

Nous avons utilisé la méthode de H. FIESSELMANN et F. THOMA (22) en l'adaptant et y apportant quelques modifications.

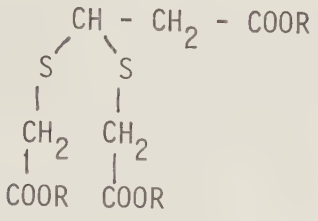
a) *Préparation des bis-(alkoxycarbonyl-méthylthio)-3,3 propionates ou butyrates d'éthyle*

On condense successivement les thioglycolates de méthyle et d'éthyle sur les esters suivants :

- l'acétyl-acétate d'éthyle (commercial)
- le formyl-2 propionate d'éthyle (16)
- l'acétyl-2 propionate d'éthyle (48)
- l'acétyl-2 butyrate d'éthyle (48)
- l'(oxo-2 cyclopentyl)carboxylate d'éthyle (73)
- l'(oxo-2 cyclohexyl)carboxylate d'éthyle (83)
- le benzoyl acétate d'éthyle (commercial).

On refroidit à -10° un mélange de 0,2 mole d'ester β-cétonique ou β-aldéhyque et de 0,4 mole de thioglycolate de méthyle ou d'éthyle ; on y fait passer un courant d'acide chlorhydrique sec jusqu'à saturation. On abandonne l'huile obtenue à la température ambiante pendant 4 jours. Le produit de la réaction est alors versé dans un grand volume d'eau, puis extrait au benzène. La phase organique est lavée 2 fois avec une solution à 5% de carbonate de soude puis à l'eau. Après séchage sur Na_2SO_4 anhydre, la solution benzénique est concentrée sous vide. Les rendements varient entre 60% et 85%. Dans le cas des composés de la série cyclanique toute distillation est impossible ; on purifie le produit brut par chromatographie sur gel de silice en utilisant comme éluant éther de pétrole 75%, benzène 25%.

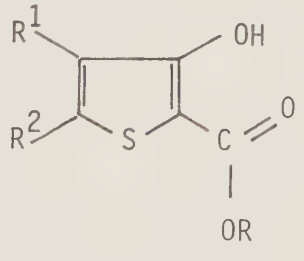
b) *Préparation des bis-(alkoxycarbonyl-méthylthio)-3,3 propionates d'éthyle*



La littérature mentionne deux méthodes de préparation des hydroxy-3 thénoates-2 d'alkyle non substitués (21,26). Nous avons obtenu les mêmes résultats en adaptant la méthode de H. FIESSELMANN et F. THOMA (22) au sel de sodium du formyl acétate d'éthyle.

On dissout 0,4 mole de thioglycolate dans 500 ml d'éther anhydre. On refroidit la solution à -10° et on sature celle-ci avec de l'acide chlorhydrique sec, tout en introduisant par petites fractions 0,2 mole de sel de sodium du formyl acétate d'éthyle. On laisse le mélange revenir à température ambiante et au bout de quelques heures on élimine le chlorure de sodium formé par filtration. Le précipité est lavé plusieurs fois à l'éther. Le filtrat est versé dans un grand volume d'eau et la phase organique décantée. Après lavage de la solution organique avec une solution de bicarbonate de sodium et de l'eau on sèche sur sulfate de sodium. Le solvant est chassé sous vide et on isole une huile qui est distillée sous pression réduite. L'ensemble des résultats obtenus est rassemblé dans le tableau E.

c) *Préparation des hydroxy-3 thénoates-2 d'alkyle 3 (22)*

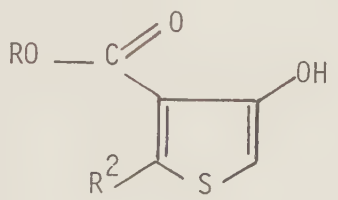


A 175 ml de solution de potasse alcoolique 2 N, on ajoute goutte à goutte 0,1 mole de bis-(alkoxycarbonyl-méthylthio)-3,3 propionate ou butyrate d'éthyle et on agite énergiquement à la température ordinaire pendant une heure.

Le mélange réactionnel est repris par un litre d'eau glacée et acidifé par de l'acide chlorhydrique 5 N jusqu'à pH 1. Dans certains cas l'hydroxy-3 thénoate-2 d'alkyle cristallise. On filtre, on lave à l'eau légèrement acidulée et on recristallise dans un mélange eau-méthanol. Si le produit de la réaction est une huile, on l'extrait au benzène. Après séchage sur sulfate de sodium et élimination du solvant, on distille l'ester sous vide. Les rendements varient entre 40% et 60%. Le tableau E donne les caractéristiques des différents composés du type 3 préparés.

2. Préparation des hydroxy-4 thiophène carboxylates-2 d'alkyle 4

Une synthèse univoque des hydroxy-4 phényl-5 thiophène carboxylates-2 d'alkyle est connue depuis de nombreuses années (3,4). Elle a été reprise par A. COURTIN, E. CLASS et H. ERLENMEYER en 1964 (14). Nous l'avons appliquée à un certain nombre de dérivés en modifiant le mode opératoire.



Les β-iminoesters de départ sont obtenus par action du cyanacétate d'éthyle sur le bromure d'aryl ou de thiényl-2 magnésium suivie d'une hydrolyse par le chlorure d'ammonium (44).

Les dérivés suivants ont été préparés :

Imino-3 phényl-3 propionate d'éthyle

Liquide jaune $Eb_{0,08}$=117° ; litt.(44) $Eb_{0,2}$=141° Rdt = 83%

Rdt = 72%

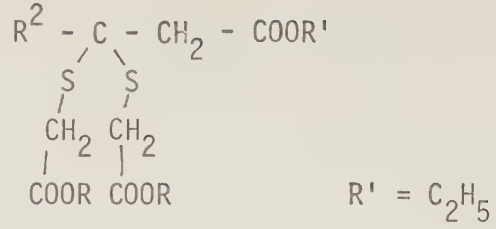
Imino-3 p-méthoxyphényl-3 propionate d'éthyle

Huile jaune $Eb_{0,05}$=155°-156° Rdt = 57%

Analyse $C_{12}H_{15}NO_3$ Calc.% : C : 65,14 H : 6,68

Tr.% : 65,42 6,84

TABLEAU E



R' = C_2H_5

Bis-(alkoxycarbonyl-méthylthio)-3,3 propionates et butyrates d'éthyle

Nature des substituants			Rdt %	Eb Ref.	Analyses		
R	R^1	R^2			Formules	Calc.%	Trouv.%
CH_3	H	H	55	$Eb_{0,1}$=160° (21)			
C_2H_5	H	H	44	$Eb_{0,1}$=152° (21,26,27)			
CH_3	H	CH_3	84	$Eb_{0,03}$=171° (22)			
C_2H_5	H	CH_3	86	$Eb_{0,1}$=180° (22)			
CH_3	CH_3	H	64	$Eb_{0,05}$=150°	$C_{12}H_{20}O_6S_2$	C 44,42 H 6,21 O 29,60 S 19,77	C 44,52 H 6,30 O 29,08 S 20,18
C_2H_5	CH_3	H	68	$Eb_{0,2}$=164°	$C_{14}H_{24}O_6S_2$	C 47,70 H 6,86 O 27,24 S 18,20	C 47,64 H 6,80 O 27,47 S 18,34

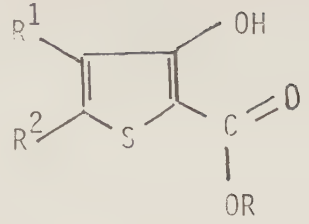
TABLEAU E (suite)

Nature des substituants			Rdt %	Eb	Analyses		
R	R^1	R^2		Ref.	Formules	Calc.%	Trouv.%
CH_3	CH_3	CH_3	74	$Eb_{0,08}=172°$	$C_{13}H_{22}O_6S_2$	C 46,14 H 6,55 O 28,36 S 18,94	C 45,92 H 6,70 O 28,11 S 19,04
C_2H_5	CH_3	CH_3	74	$Eb_{0,04}=165°$	$C_{15}H_{26}O_6S_2$	C 49,15 H 7,15 O 26,20 S 17,50	C 49,02 H 7,08 O 26,41 S 17,30
CH_3	C_2H_5	CH_3	80	$Eb_{0,1}=180°$ (22)			
C_2H_5	C_2H_5	CH_3	83	$Eb_{0,1}=185°$ (22)			
CH_3	$-CH_2-CH_2-CH_2-$		63	huile indistillable	$C_{14}H_{22}O_6S_2$	C 47,98 H 6,33 O 27,40 S 18,30	C 46,40 H 6,04 O 27,70 S 18,60
C_2H_5	$-CH_2-CH_2-CH_2-$		67	huile indistillable (22)	$C_{16}H_{26}O_6S_2$	C 50,76 H 6,92 O 25,36 S 16,94	C 50,17 H 7,12 O 25,10 S 17,15

TABLEAU E (suite)

Nature des substituants			Rdt %	Eb Ref.	Analyses		
R	R^1	R^2			Formules	Calc.%	Trouv.%
C_2H_5	$-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2$		71	Huile indistillable	$C_{15}H_{24}O_6S_2$	C 49,43 H 6,64 O 26,34 S 17,60	C 50,02 H 6,85 O 26,60 S 17,65
C_2H_5	$-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2$		65	Huile indistillable	$C_{17}H_{28}O_6S_2$	C 52,02 H 7,19 O 24,46 S 16,34	C 51,91 H 7,00 O 24,60 S 16,10
CH_3	H	C_6H_5	85	Huile jaune non analysée (22)			
C_2H_5	H	C_6H_5	83	Huile jaune non analysée (22)			

TABLEAU F



Hydroxy-3 thénoates-2 d'alkyle 3

N°	Nature des substituants			Rdt%	Eb ou F Ref.	Analyses		
	R	R^1	R^2			Formules	Calc.%	Trouv.%
3a	CH_3	H	H	48	Eb_{10}=101° (21)			
3b	C_2H_5	H	H	35	Eb_{16}=104° (21,26,27)			
3c	CH_3	H	CH_3	71	F=51° (22)			
3d	C_2H_5	H	CH_3	72	$Eb_{0,1}$=69° (22)			
3e	CH_3	CH_3	H	44	$Eb_{0,05}$=60°	$C_7H_8O_3S$	C 44,82 H 4,68 O 27,88 S 18,62	C 48,22 H 4,54 O 27,73 S 18,80
3f	C_2H_5	CH_3	H	52	$Eb_{0,08}$=54°	$C_8H_{10}O_3S$	C 51,60 H 5,41 O 25,77 S 17,21	C 51,20 H 5,52 O 25,60 S 17,30

TABLEAU F (suite)

N°	Nature des substituants			Rdt %	Eb ou F Ref.	Analyses		
	R	R^1	R^2			Formules	Calc.%	Trouv.%
3g	CH_3	CH_3	CH_3	57	F = 50°	$C_8H_{10}O_3S$	C 51,60 H 5,41 O 25,77 S 17,21	C 51,65 H 5,39 O 25,73 S 17,12
3h	C_2H_5	CH_3	CH_3	62	$Eb_{0,1}$=77° F = 43°	$C_9H_{12}O_3S$	C 53,09 H 6,04 O 24,53 S 16,01	C 54,08 H 6,19 O 24,47 S 16,08
3i	CH_3	C_2H_5	CH_3	40	$Eb_{0,05}$=92° F = 42° (22)			
3j	C_2H_5	C_2H_5	CH_3	42	$Eb_{0,01}$=83°(22)			
3k	CH_3	$-CH_2-CH_2-CH_2$		37	F = 68°	$C_9H_{10}O_3S$	C 54,53 H 5,08 O 24,21 S 16,17	C 54,39 H 4,87 O 24,00 S 16,32
3l	C_2H_5	$-CH_2-CH_2-CH_2$		44	F = 51° (22)			
3m	CH_3	$-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2$		42	F = 64°	$C_{10}H_{12}O_3S$	C 54,58 H 5,70 O 22,61 S 15,10	C 54,34 H 5,72 O 22,45 S 15,12

TABLEAU F (suite)

N°	Nature des substituants			Rdt %	Eb ou F Ref.	Analyses		
	R	R^1	R^2			Formules	Calc.%	Trouv.%
3n	C_2H_5	$-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2$		43	$Eb_{0,08}$=114° F=41°	$C_{11}H_{14}O_3S$	C 58,39 H 6,23 O 21,21 S 14,17	C 58,24 H 6,27 O 21,15 S 14,11
3p	CH_3	H	C_6H_5	72	F = 97° (22)			
3q	C_2H_5	H	C_6H_5	70	F = 71° (21)			

Imino-3 p-tolyl-3 propionate d'éthyle

Huile jaune $Eb_{0,01}$=151° Rdt = 70%

Analyse $C_{12}H_{15}NO_2$	Calc.% :	C : 70,22	H : 7,36
	Tr.% :	70,54	7,19

Imino-3 thiényl-2:3 propionate d'éthyle

Huile jaune $Eb_{0,06}$=110° Rdt = 53%

Analyse $C_9H_{14}NO_2S$	Calc.% :	C : 54,80	H : 5,62
	Tr.% :	55,20	5,83

Condensation de chlorure de l'acide monochloroacétique sur les iminoesters

0,35 mole d'iminoester en solution dans 100 ml d'éther anhydre sont agitées avec 12,4g de pyridine anhydre. On ajoute goutte à goutte 17,4g de chlorure de l'acide monochloroacétique dilué dans l'éther, puis 100 ml d'éther et lentement 100 ml d'eau glacée. La phase organique est décantée et lavée à l'eau. Après évaporation du solvant on obtient un précipité d'amino-3 aryl-3 chloracétyl-2 acrylate d'éthyle ou d'amino-3 chloracétyl-2 thiényl-2:3 acrylate d'éthyle. Ces composés sont utilisés à l'état brut dans la suite de la synthèse.

Synthèse des hydroxy-4 thiophène carboxylates-3 d'éthyle 4

0,1 mole de composé précédemment préparé est dissoute dans 100 ml d'éthanol. On agite énergiquement en introduisant petit à petit 25g de sulfure acide de sodium finement broyé. On note un échauffement important du mélange réactionnel et un abondant dégagement d'ammoniac. On poursuit l'agitation pendant une heure. La solution alcoolique est concentrée sous vide et l'on reprend le résidu avec 400 ml d'eau glacée. On extrait à l'éther et après décantation, lavage et séchage sur sulfate de sodium anhydre, le solvant est chassé. L'huile résiduelle est distillée sous pression réduite.

Hydroxy-4 phényl-2 thiophène carboxylate-3 d'éthyle 4a

Cristaux blancs $Eb_{0,08}$=130° F = 68° (éther de pétrole)

Rdt 53% ; litt. (14,21) ; F = 68° Rdt = 67,5%.

Hydroxy-4 p-méthoxyphényl-2 thiophène carboxylate-3 d'éthyle 4b

Cristaux blancs $Eb_{0,01}$ = 158° ; F = 129° (méthanol)

Analyse $C_{14}H_{14}O_4S$	Calc.% :	C :	60,43	H :	5,07	S : 11,52
	Tr.% :		59,92		4,87	12,04

Hydroxy-4 p-tolyl-2 thiophène carboxylate-3 d'éthyle 4e

Cristaux blancs $Eb_{0,1}$ = 158-170° F = 115° (éthanol) Rdt = 49%

Analyse $C_{14}H_{14}O_3S$	Calc.% :	C :	64,10	H :	5,38
	Tr.% :		64,62		5,49

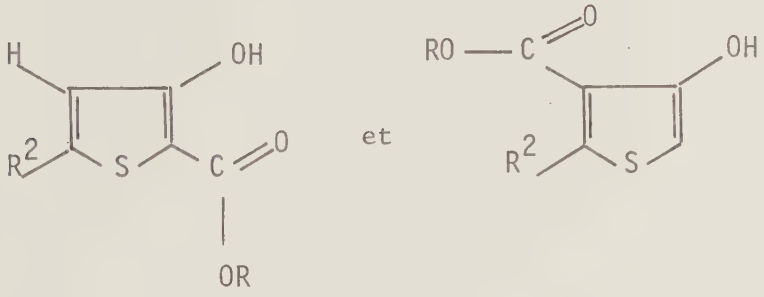
Hydroxy-4 thiényl-2:2 thiophène carboxylate-3 d'éthyle 4d

Huile jaune $Eb_{0,08}$ = 132° Rdt = 34%

Analyse $C_{11}H_{10}O_3S_2$	Calc.% :	C :	51,14	H :	5,46
	Tr.% :		51,39		5,28

3. Condensation du thioglycolate d'éthyle sur les esters d'acides aryl et thiényl-propioliques

$$R^2 - C \equiv C - COOC_2H_5 + HS\,CH_2 - COOC_2H_5 \xrightarrow{NaOC_2H_5}$$



et

Les esters des acides aryl-propioliques sont obtenus par estérification des acides correspondants. Ceux-ci peuvent être préparés à partir des esters cinnamiques diversement substitués (1,2).

C'est ainsi qu'on été préparés :

- le phényl propiolate d'éthyle $Eb_{0,3}=96°$ Rdt = 71%
- le p-méthoxy-phényl propiolate d'éthyle $Eb_{0,2}=125°$ Rdt = 64%
- le p-tolyl propiolate d'éthyle $Eb_{0,1}=95°$ Rdt = 52%

Le thiényl-2 propiolate d'éthyle n'a pu être obtenu de la même façon que les esters précédents. Il a été nécessaire d'utiliser comme intermédiaire de synthèse le diéthylphosphonoacétate d'éthyle (74).

$$(C_2H_5O)_2\overset{\overset{O}{\|}}{P} - CH_2 - COOC_2H_5 \xrightarrow[THF]{NaH} (C_2H_5O)_2\overset{\overset{O}{\|}}{P} - \underset{-}{CH} - COOC_2H_5 \xrightarrow{Br_2}$$

$$(C_2H_5O)_2\overset{\overset{O}{\|}}{P} - CHBr - COOC_2H_5 \xrightarrow{NaH} (C_2H_5O)_2\overset{\overset{O}{\|}}{P} - \underset{-}{CBr} - COOC_2H_5 \xrightarrow{\text{thiophène-2-CHO}}$$

$$\text{thiophène-2-CH} = CBr - COOC_2H_5 \xrightarrow[2)\ 2H^+]{1)\ KOH} \text{thiophène-2-C} \equiv C - COOH \xrightarrow{C_2H_5OH/H^+}$$

$$\text{thiophène-2-C} \equiv C - COOC_2H_5$$

A 0,2 mole d'hydrure de sodium en suspension dans 400 ml de THF anhydre, on ajoute, goutte à goutte, en maintenant la température au-dessous de 25°C, 0,2 mole de diéthylphosphonoacétate d'éthyle. L'agitation est poursuivie pendant une heure. On refroidit à nouveau à 25°C, et on introduit progressivement 32g de brome séché sur H_2SO_4 concentré. Il apparaît un précipité de bromure de sodium. Le mélange réactionnel est alors porté à 40° pendant 30 minutes et après refroidissement à 10° on ajoute 9g d'hydrure de sodium en 4 fois. On laisse revenir à température ambiante avant d'ajouter 0,2 mole d'aldéhyde thénoïque fraîchement distillé. On chauffe au reflux du THF pendant 40 minutes. Le produit de la réaction est alors versé dans de l'eau et de la glace. On extrait plusieurs fois à l'éther et sèche sur sulfate de sodium anhydre. Après avoir chassé l'éther, l'huile résiduelle est distillée sous vide.

On isole ainsi 33g d'une huile incolore $Eb_{0,3}$ = 146° Rdt = 75%

Analyse $C_9H_9O_2SBr$

Calc.% :	C : 41,39	H : 3,47		
Tr.% :	42,10	3,54		

Le composé ainsi obtenu est chauffé dans une solution alcoolique de potasse et après traitement comme pour l'obtention des esters d'acides aryl-propioliques on isole l'acide thiényl-2 propiolique :

Cristaux blancs F = 151° (CCl_4) Rdt = 42%

Analyse $C_7H_4O_2S$

Calc.% :	C : 55,20	H : 2,65	S : 21,08
Tr.% :	55,41	2,60	21,06

Le thiényl-2 propiolate d'éthyle :

liquide incolore $Eb_{0,01}$ = 112° Rdt = 85%

Analyse $C_9H_8O_2S$

Calc.% :	C : 59,98	H : 4,47	S : 17,80
Tr.% :	60,52	4,73	17,15

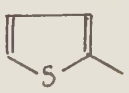
Condensation du thioglycolate d'éthyle sur les esters d'acides propioliques

Quelques modifications ont été apportées au mode opératoire décrit par H. FIESSELMANN, P. SCHIPPRACK et L. ZEITLER (21).

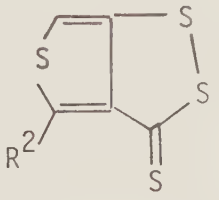
A une suspension de 0,3 mole d'éthylate de sodium dans 500 ml de benzène anhydre, on ajoute, sous agitation, en faisant passer un courant d'azote sec et en refroidissant 0,3 mole de thioglycolate d'éthyle (31,8g) et 0,3 mole d'ester acétylénique. L'addition terminée, le mélange réactionnel est porté au reflux pendant 90 minutes. Le produit de la réaction est ensuite hydrolysé dans un mélange de glace et de 15 ml d'acide sulfurique concentré. La phase benzénique, fortement colorée en brun est lavée à l'eau et séchée sur sulfate de sodium anhydre. La solution est concentrée sous vide et l'huile obtenue est distillée sous pression réduite. Après élimination des produits de départ qui n'ont pas réagi, le mélange d'esters thiophéniques distille. Par refroidissement il cristallise.

L'examen des spectres de RMN, des produits ainsi obtenus, a permis d'évaluer la composition du mélange. Cette mesure, tout à fait approximative, a pu être faite en mesurant l'aire des signaux dus aux groupements hydroxyles des 2 esters du mélange. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau G.

TABLEAU G

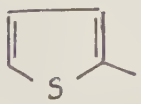
Nature de R^2	3	4
C_6H_5	60%	40%
$CH_3O\text{-}C_6H_4$	65	35
$CH_3\text{-}C_6H_4$	65	35
	55	45

4. Action de P_4S_{10} sur les hydroxy-4 thiophène carboxylates-3 d'éthyle diversement substitués 4. Préparation de thiéno [3,4-c] dithiole-1,2 thiones-3 13



On chauffe pendant une heure 5g d'hydroxy-ester avec 25 g de pentasulfure de phosphore dans 100 ml de xylène anhydre. Après lavage de la solution xylénique avec de la soude à 10% et séchage sur $CaCl_2$ on concentre sous vide. On obtient ainsi une huile brune qui est chromatographiée sur colonne d'alumine activée en utilisant comme éluant le benzène. Les thiéno [3,4-c] dithiole-1,2 thiones-3 13 isolées par évaporation du solvant se présentent sous forme de cristaux rouge vif (méthanol, chloroforme). Le tableau H rassemble les résultats obtenus.

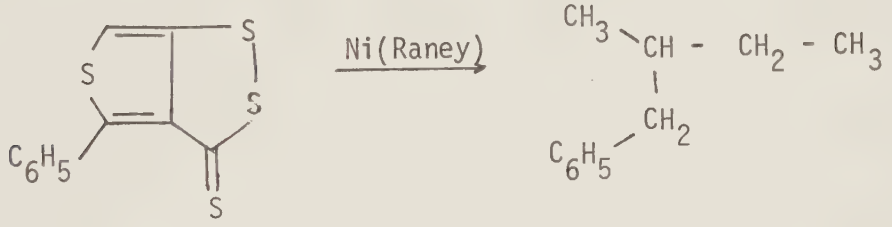
TABLEAU H

N°	Nature de R^2	Rdt %	F°	Analyses		
				Formules	Calc.%	Trouv.%
13a	C_6H_5	46,5	118	$C_{11}H_6S_4$	C 49,59 H 2,27 S 48,14	C 49,96 H 2,34 S 47,44
13b	$CH_3O\text{-}C_6H_4$	33	125	$C_{12}H_8OS_4$	C 48,95 H 2,74 S 43,56	C 49,01 H 2,70 S 43,72
13c	$CH_3 - C_6H_4$	27	114	$C_{12}H_8S_4$	C 51,39 H 2,87 S 45,73	C 51,32 H 2,86 S 45,56
13d		28	106	$C_9H_4S_5$	C 39,67 H 1,48 S 58,85	C 39,61 H 1,58 S 59,17

5. Action de P_4S_{10} sur le mélange d'esters 3 et 4 obtenu dans la condensation de thioglycolate d'éthyle sur les esters d'acides aryl et thiényl-propioliques

Le mode opératoire est le même que celui indiqué précédemment. Comme il est signalé dans la partie théorique, dans ces conditions expérimentales les hydroxy-3 thénoates-2 d'alkyle ont tendance à conduire principalement à des alkoxy-2 thiéno[2,3-e]oxathiaphosphorine-1,3,1P^V dithiones-2,4 5. Celles-ci sont détruites par lavage à la soude. Les thiéno[3,2-c]dithiole-1,2 thiones-3 2 et les thiéno[3,4-c]dithiole-1,2 thiones-3 13 se séparent par chromatographie sur colonne d'alumine, ces derniers étant élués en premier lieu avec une coloration rouge très caractéristique.

6. Désulfuration de la phényl-4 thiéno[3,4-c]dithiole-1,2 thione-3 13a



On prépare 20g de nickel de Raney, en suspension dans 500 ml de tétrahydrofuranne. On ajoute 5g de composé 13a. Le mélange réactionnel est porté à reflux pendant 8 heures. La solution initialement rouge devient rapidement incolore. On chasse le THF au bain-marie bouillant, après filtration. Il reste une huile brune qui est distillée sous vide. On obtient un liquide incolore Eb_{20}=80°. Une purification plus poussée de ce composé est effectuée par chromatographie en phase gazeuse (colonne SE 30 à 10%).

Analyse $C_{11}H_{16}$

Calc.% :	C :	89,12	H :	10,88
Tr.% :		89,44		10,56

Les spectres de RMN et IR permettent d'identifier ce produit de désulfuration, avec un échantillon de méthyl-2 phényl-1 butane que nous avons préparé par action du bromo-2 butane sur le benzyl-sodium (38).

7. Action de P_4S_{10} en suspension dans le xylène, sur les hydroxy-3 thénoates-2 d'alkyle diversement substitués 3

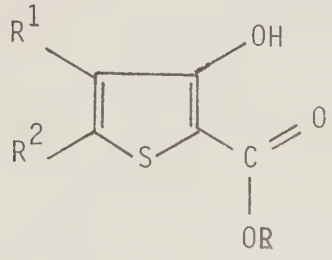
On ajoute 10g d'ester thiophénique 3 à 40g de P_4S_{10} en suspension dans 250 ml de xylène bouillant. Le chauffage est poursuivi pendant 1 heure. La solution xylénique fortement colorée en rouge est lavée uniquement avec de l'eau saturée de NaCl.

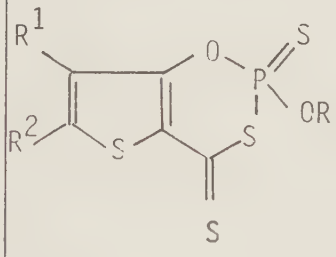
Après évaporation du solvant sous vide, on obtient une masse cristalline rouge. Celle-ci est dissoute dans un mélange benzène 50% éther de pétrole 50% et chromatographiée sur gel de silice. A l'élution, passe en tête une fraction fortement colorée qui après élimination du solvant laisse déposer des cristaux rouges d'alkoxy-2 thiéno[2,3-e]oxathiaphosphorinne-1,3,2P^V dithione-2,4 5. Les composés obtenus sont recristallisés dans un mélange méthanol - chloroforme. La fraction de queue est éluée au benzène et rechromatographiée sur colonne d'alumine activée. Des thiéno[3,2-c]dithiole-1,2 thiones-3 2 sont ainsi purifiées. Elles se présentent sous forme de solides jaunes que l'on recristallise dans le mélange méthanol-chloroforme.

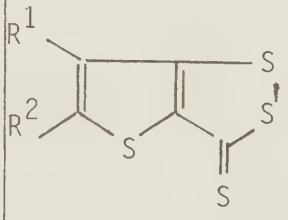
Le tableau I indique les rendements obtenus.

Les tableaux J et K rassemblent les caractéristiques des composés 2 et 5.

TABLEAU I

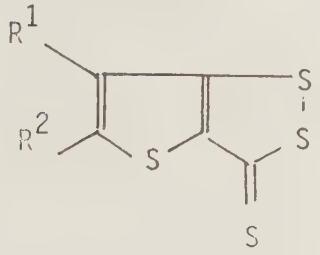






R^1	R^2	R	Rdt %	Rdt %
hydrogène	hydrogène	méthyle	48	6
hydrogène	hydrogène	éthyle		7
hydrogène	méthyle	méthyle	87	5
hydrogène	méthyle	éthyle	78	5
méthyle	hydrogène	méthyle	54	6
méthyle	hydrogène	éthyle	49	6
méthyle	méthyle	méthyle	72	7
méthyle	méthyle	éthyle	70	6
thyle	méthyle	méthyle	82	4
thyle	méthyle	éthyle	71	5
hydrogène	phényl	méthyle	37	8
4H dihydro-5,6 cyclopenta		méthyle	71	4
4H dihydro-5,6 cyclopenta		éthyle	62	5
tétrahydro-4,5,6,7 benzo		méthyle	67	3
tétrahydro-4,5,6,7 benzo		éthyle	60	2

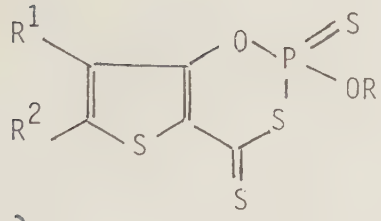
TABLEAU J



Thiéno [3,2-c] dithiole-1,2 thiones-3 2

N°	Nature des substituants		F° Ref.	Analyses		
	R^1	R^2		Formules	Calc.%	Trouv.%
2m	H	H	128° (56)			
2n	H	CH_3	115°	$C_6H_4S_4$	C 35,26 H 1,97 S 62,76	C 35,70 H 2,00 S 62,77
2o	CH_3	H	108°	$C_6H_4S_4$	C 35,27 H 1,97 S 62,76	C 35,86 H 2,06 S 62,92
2p	CH_3	CH_3	155°	$C_7H_6S_4$	C 39,30 H 2,69 S 58,47	C 39,08 H 2,67 S 58,95
2q	C_2H_5	CH_3	118°	$C_8H_8S_4$	C 41,34 H 3,47 S 55,31	C 39,08 H 2,67 S 58,95
2r	$-CH_2-CH_2-CH_2$		211°	$C_8H_6S_4$	C 41,70 H 2,62 S 55,67	C 41,34 H 3,57 S 55,56
2s	$-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2$		172°	$C_9H_8S_4$	C 44,15 H 3,30 S 52,48	C 44,34 H 3,41 S 52,42
2h	H	C_6H_5	172°			

TABLEAU K



Alkoxy-2 thiéno [2,3-e] oxathiaphosphorinne-1,3,2P^V dithiones-2,4 5

N°	Nature des substituants			F°	Analyses		
	R	R^1	R^2		Formules	Calc.%	Trouv.%
5a	CH_3	H	H	145°	$C_6H_5O_2PS_4$	C 26,85 H 1,98 P 11,15 S 47,80	C 27,77 H 1,93 P 11,77 S 47,50
5c	CH_3	H	CH_3	125°	$C_7H_7O_2PS_4$	C 29,70 H 2,50 P 11,07 S 45,41	C 29,77 H 2,59 P 10,98 S 44,97
5d	C_2H_5	H	CH_3	91°	$C_8H_9O_2PS_4$	C 32,42 H 3,06 P 10,45 S 43,28	C 32,59 H 3,03 P 10,39 S 43,27
5e	CH_3	CH_3	H	101°	$C_7H_7O_2PS_4$	C 29,70 H 2,70 P 11,07 S 45,41	C 29,81 H 2,46 P 10,78 S 45,33
5f	C_2H_5	CH_3	H	69°	$C_8H_9O_2PS_4$	C 32,42 H 3,06 P 10,45 S 43,28	C 32,22 H 3,22 P 10,19 S 43,29
5g	CH_3	CH_3	H	116°	$C_8H_9O_2PS_4$	C 32,42 H 3,06 P 10,45 S 43,28	C 32,81 H 3,18 P 10,62 S 43,35
5h	C_2H_5	CH_3	CH_3	112°	$C_9H_{11}O_2PS_4$	C 34,82 H 3,57 P 9,98 S 41,33	C 34,64 H 3,41 P 9,86 S 51,54
5i	CH_3	C_2H_5	CH_3	120°	$C_9H_{11}O_2PS_4$	C 34,32 H 3,57 P 9,98 S 41,33	C 34,98 H 3,55 P 9,87 S 41,47

TABLEAU K (suite)

N°	Nature des substituants			F°	Analyses		
	R	R^1	R^2		Formules	Calc.%	Trouv.%
5j	C_2H_5	C_2H_5	CH_3	84°	$C_{10}H_{13}O_2PS_4$	C 37,02 H 4,04 P 9,55 S 39,44	C 36,52 H 4,06 P 9,95 S 39,58
5k	CH_3	$-CH_2-CH_2-CH_2$		121°	$C_9H_9O_2PS_4$	C 35,04 H 2,94 P 10,04 S 41,57	C 34,93 H 2,92 P 10,08 S 41,47
5l	C_2H_5	$-CH_2-CH_2-CH_2$		111°	$C_{10}H_{11}O_2PS_4$	C 37,25 H 3,44 P 9,61 S 39,78	C 37,15 H 3,38 P 9,54 S 39,60
5m	CH_3	$-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2$		109°	$C_{10}H_{11}O_2PS_4$	C 37,25 H 3,44 P 9,61 S 39,78	C 37,27 H 3,52 P 9,70 S 39,96
5n	C_2H_5	$-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2$		72°	$C_{11}H_{13}O_2PS_4$	C 39,27 H 3,89 P 9,21 S 38,12	C 39,20 H 3,84 P 9,16 S 38,06
5p	CH_3	H	C_6H_5	130°	$C_{12}H_9O_2PS_4$	C 41,75 H 2,63 P 8,99 S 37,24	C 41,94 H 2,72 P 8,94 S 36,76

8. Dégradation alcaline des alkoxy-2 thiéno[2,3-e]oxathiaphosphorinne-1,3,2P^{V} dithiones-2,4 5

On dissout à chaud sous agitation 0,02 mole de composé 5 dans 500 ml de méthanol. A cette solution on ajoute rapidement 40 ml de potasse méthanolique 2 N, puis goutte à goutte 0,04 mole de sulfate de méthyle. On porte le mélange à reflux durant 4 heures ; le produit de réaction traité de façon classique est finalement chromatographié sur colonne d'alumine activée. A l'élution passe en tête une fraction colorée en jaune d'où nous avons pu isoler un dérivé, du méthoxy-3 thiophène carbodithioate-2 de S-méthyle.

Méthoxy-3 méthyl-5 thiophène carbodithioate-2 de S-méthyle 14b

Cristaux jaune orangé F = 80° (éther de pétrole) Rdt = 35%

Analyse $C_8H_{10}OS_3$

Calc.% :	C : 44,00	H : 4,61	O : 7,32	S : 44,06
Tr.% :	43,91	4,54	7,23	44,19

9. Oxydation des méthoxy-3 thiophène carbodithioates-2 de S-méthyle 14

On dissout le dithioester dans un minimum d'acétone. On ajoute sous agitation une solution saturée d'acétate mercurique dans l'acide acétique jusqu'à décoloration de la solution initialement jaune. On concentre et le résidu repris par du benzène et lavé avec une solution de carbonate de soude à 10% est chromatographié sur alumine activée. On isole des cristaux blancs de méthoxy-3 thiophène carbothioate-2 de S-méthyle 15.

Méthoxy-3 méthyl-5 thiophène carbothioate de S-méthyle 15b

Cristaux blancs F = 112° (éthanol) Rdt = 92%

Analyse $C_8H_{10}O_2S_2$

Calc.% :	C : 47,50	H : 4,98	O : 15,82	S : 31,77
Tr.% :	47,69	5,00	15,83	31,51

10. Préparation du méthoxy-3 méthyl-5 thénoate-2 de méthyle 16

On dissout 0,05 mole d'hydroxy-2 méthyl-5 thénoate-2 de méthyle dans 100 ml d'éther. On ajoute la solution obtenue à une solution éthérée de diazométhane en grand excès. On laisse la réaction se poursuivre pendant 12 heures. L'éther est évaporé, un composé blanc cristallise :

Méthoxy-3 méthyl-5 thénoate-2 de méthyle 16b

F = 70° (éther de pétrole)

Analyse $C_8H_{10}O_3S$

Calc.% :	C : 51,60	H : 5,41	S : 17,22
Tr.% :	51,37	5,20	17,25

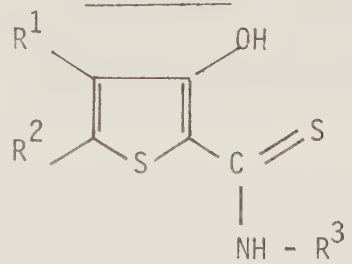
11. Action de P_4S_{10} sur le méthoxy-3 méthyl-5 thénoate-2 de méthyle 15b

On porte à l'ébullition pendant 4 heures une solution de 2g de 15b dans 100 ml de xylène et de 15g de P_4S_{10} recristallisé maintenu en suspension par vive agitation. La solution xylénique colorée obtenue est refroidie, lavée à la soude à 5% et à l'eau avant d'être séchée sur $CaCl_2$. Le xylène est chassé sous vide et l'huile résiduelle est dissoute dans du benzène pour être chromatographiée sur colonne d'alumine activée. On isole ainsi le méthoxy-3 méthyl-5 thiophène carbodithioate-2 de S-méthyle qui est identifié par ses spectres de RMN et IR et par un point de fusion mélangé avec le composé précédemment préparé par dégradation alcaline de la méthoxy-2 méthyl-6 thiéno [2,3-e] oxathiaphosphorinne-1,3,2P^V dithione-2,4.

12. Action de quelques amines primaires sur des alkoxy-2 thiéno[2,3-e] oxathiaphosphorinne-1,3,2P^V dithiones-2,4 5

0,02 mole de thione 5 et 0,02 mole d'amine primaire dissoutes dans 200 ml d'éthanol sont chauffées au bain-marie pendant 3 heures. Après refroidissement et élimination du solvant, on reprend l'huile résiduelle par du benzène. La solution obtenue est chromatographiée sur colonne de gel de silice. Le composé obtenu est cristallisé dans l'éthanol. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau L.

TABLEAU L



Hydroxy-3 thiophène thiocarboxamides-2 N substitués 17

N°	Nature des substituants			Rdt %	F°	Analyses		
	R^1	R^2	R^3			Formules	Calc.%	Trouv.%
17a	H	CH_3	C_6H_5	41	F = 145° (cristaux jaunes) (éthanol)	$C_{12}H_{11}NOS_2$	C 57,80 H 4,45 N 5,61 S 25,72	C 57,95 H 4,49 N 5,61 S 25,57
17b	H	CH_3	CH_3O-C_6H_4	48	F = 178° (cristaux jaunes) (éthanol-benzène)	$C_{13}H_{13}NO_2S_2$	C 55,90 H 4,69 N 5,01 S 11,46	C 55,94 H 4,70 N 4,76 S 11,70
17c	H	CH_3	CH_3-C_6H_4	45	F = 134° (cristaux jaunes) (éthanol)	$C_{13}H_{13}NOS_2$	C 59,74 H 4,24 N 5,36 O 6,12 S 24,54	C 59,78 H 4,37 N 5,28 O 6,12 S 24,78

TABLEAU L (suite)

N°	Nature des substituants			Rdt %	F°	Analyses		
	R^1	R^2	R^3			Formules	Calc.%	Trouv.%
17d	CH_3	CH_3	$CH_3OC_6H_4$	27	F = 126° (cristaux jaunes)(éthanol)	$C_{34}H_{15}NO_2S_2$	C 57,31 H 5,15 O 10,90 N 4,77 S 21,85	C 57,38 H 5,49 O 10,65 N 4,75 S 21,22

CHAPITRE III

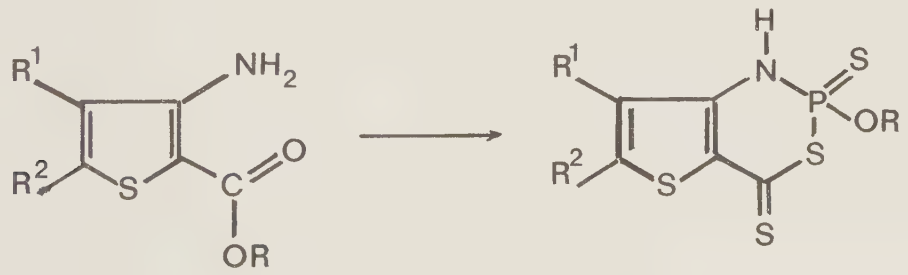
PREPARATION ET DEGRADATION ALCALINE D'ALKOXY-2 DIHYDRO-1,2 THIENO [2,3-e] THIAZAPHOSPHORINE-3,1,2P^{V} DITHIONES-2,4

PARTIE THEORIQUE

Comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, L. LEGRAND et N. LOZAC'H (36) ont décrit la préparation d'aryl-1 alkoxy-2 dihydro-1,2 benzothiazaphosphorine-3,1,2P^{V}dithiones-2,4 à partir d'esters d'acides o-acylamino benzoïques diversement substitués.

Dans les mêmes conditions à partir des hydroxy-3 thénoates-2 d'alkyle, nous avons synthétisé les alkoxy-2 thiéno[2,3-e]oxathiaphosphorinne-1,3,2P^{V}dithiones-2,4.

Ces deux résultats nous ont amenés à tenter d'appliquer les réactions du type précédent à des amino-3 thénoates-2 d'alkyle 6. Nous avons observé effectivement la formation de composés hétérocycliques phosphorés analogues à ceux préparés par L. LEGRAND et N. LOZAC'H (36) : des alkoxy-2 dihydro-1,2 thiéno[2,3-e]thiazaphosphorine-3,1,2P^{V} dithiones-2,4 7.



6 7

Dans ce type de réaction il n'a pas été possible d'isoler de composé analogue aux benzothiazole-2,1 thiones-3 obtenues à partir des esters d'acides o-acylamino benzoïques (36).

La littérature décrit plusieurs méthodes de préparation des amino-3 thénoates-2 d'alkyle (12,19,23,24,57). En fait une seule de celles-ci nous a parue intéressante et assez générale (19,23,24). Elle consiste à condenser un nitrile α,β dichloré (8,25) avec un thioglycolate d'alkyle selon H. FIESSELMANN (23,24,57), le dérivé ainsi obtenu étant ensuite cyclisé à l'aide de méthylate ou d'éthylate de sodium.

Les composés 6 sont soumis à l'action du pentasulfure de phosphore en suspension dans le xylène bouillant. Les alkoxy-2 dihydro-1,2 thiéno[2,3-e] thiazaphosphorine-3,1,2P^{V}dithiones-2,4 isolées selon les méthodes habituelles se présentent sous forme de cristaux dont la coloration varie du rouge à l'orangé. Elles sont peu solubles dans les solvants non polaires. Leur stabilité à l'air et à la lumière est faible et tout à fait comparable à celle des composés analogues (36). On les chromatographie sur colonne de gel de silice car l'alumine même désactivée les dégrade rapidement. A la différence des alkoxy-2 thiéno[2,3-e]oxathiaphosphorinne-1,3,2P^{V}dithiones-2,4, les dérivés sont stables lorsque R^{2} est un radical aromatique. L'action du pentasulfure de phosphore dans la pyridine sur les amino-esters 6 ne permet d'isoler aucun composé défini.

Nous avons établi la structure de ces nouveaux composés hétérocycliques 7 par l'étude des spectres de RMN et IR et à l'aide des résultats obtenus par dégradation alcaline.

Spectres de RMN des composés 7

Les spectres de RMN des composés 7 ont été déterminés dans la perdeutéroacétone en solution saturée à froid. Les résultats concernant quelques dérivés de cette série sont rassemblés dans le tableau A.

L'examen de ces spectres montre l'existence d'un groupement alkoxy lié à un atome de phosphore. En effet, dans les composés 7c et 7e on note un dédoublement de signal à 3,68 ppm et 3,90 ppm, J = 16 Hz attribuable au groupement méthoxy lié au phosphore. Ceci est en accord avec ce que l'on observe dans le cas des esters phosphoriques, phosphoreux et phosphorineux (60). Les aryl-1 alkoxy-2 dihydro-1,2 benzothiazaphosphorine-3,1,2P^V dithiones-2,4 (36) et les alkoxy-2 thiéno[2,3-e]oxathiaphosphorine-1,3,2P^V dithiones-2,4 5 décrites dans le chapitre précédent présentent les mêmes particularités quant à leurs spectres de RMN. Dans les composés 7d et 7f il apparaît un octet à 4,18 ppm et 4,10 ppm et on retrouve le couplage J_{P-OCH_2}=16 Hz. Le proton lié à l'azote est caractérisé par un pic très étalé centré entre 9,5 ppm et 10 ppm.

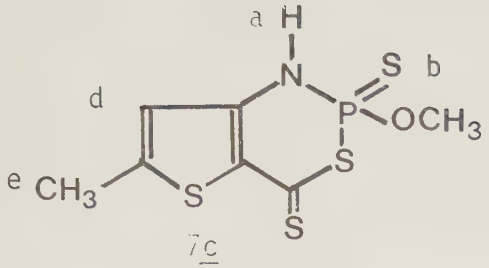
Spectres dans l'infrarouge des composés 7

Les spectres IR de quelques dérivés 7 figurant dans le tableau B montrent l'existence d'une bande très intense vers 3220 cm^{-1} que nous avons attribuée au groupement NH.

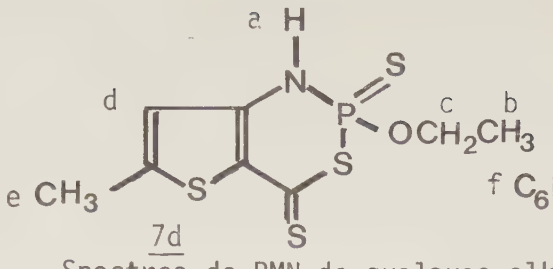
Etude de la dégradation alcaline des composés 7

Les alkoxy-2 dihydro-1,2 thiéno[2,3-e]thiazaphosphorinne-3,1,2P^V dithiones-2,4 7, comme leurs homologues précédemment cités (36) ou étudiés 5, se dégradent rapidement en milieu alcalin. L'action d'un agent basique seul ne nous a conduit à aucun composé défini. Par contre, cette réaction suivie d'une alcoylation permet d'obtenir de nouveaux composés phosphorés résultant de l'ouverture de l'hétérocycle et de l'action des différents réactifs en présence. Il se forme ainsi des [dialkoxy(thiophosphoryl)amino]-3 thiophène-carbodithioates-2 d'alkyle 19.

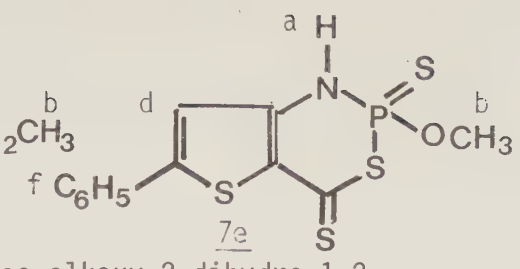
TABLEAU A



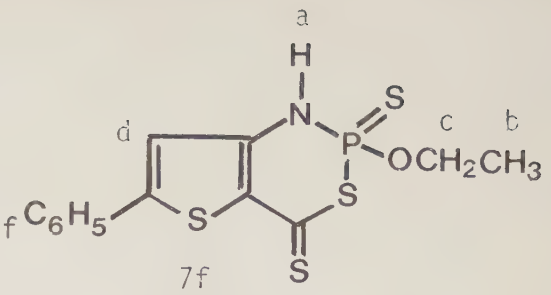
7c



7d



7e



7f

Spectres de RMN de quelques alkoxy-2 dihydro-1,2 thiéno[2,3-e]thiazaphosphorine-3,1,2P^{V}dithiones-2,4.

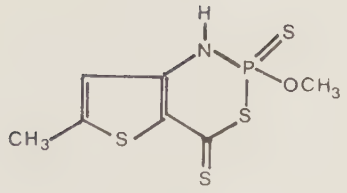
Attributions	Déplacements chimiques			
	7c	7d	7e	7f
1 proton a	1 singulet 9,6 ppm	1 singulet 9,8 ppm	1 singulet 9,7 ppm	1 singulet 10 ppm
3 protons b	1 doublet 3,68 ppm J_{CH_3-P} = 16 Hz	1 triplet 1,25 ppm $J_{CH_2-CH_3}$ = 8 Hz	1 doublet 3,90 ppm $^{1}_{CH_3-P}$ = 16 Hz	1 triplet 1,22 ppm $^{1}_{CH_2-CH_3}$ = 8 Hz
2 protons c		1 octet 4,18 ppm $J_{CH_2-CH_3}$ = 8 Hz J_{CH_2-P} = 16 Hz		1 octet 4,10 ppm $J_{CH_2-CH_3}$ = 8 Hz J_{CH_2-P} = 16 Hz
1 proton d	1 quadruplet 7,92ppm J = 1 Hz	1 quadruplet 7,85 ppm J = 1 Hz		
3 protons e	1 doublet 2,52 ppm J = 1 Hz	1 doublet 2,50 ppm J = 1 Hz		
6 protons f+d			1 massif aromatique entre 7 et 8 ppm	1 massif aromatique entre 7 et 8 ppm

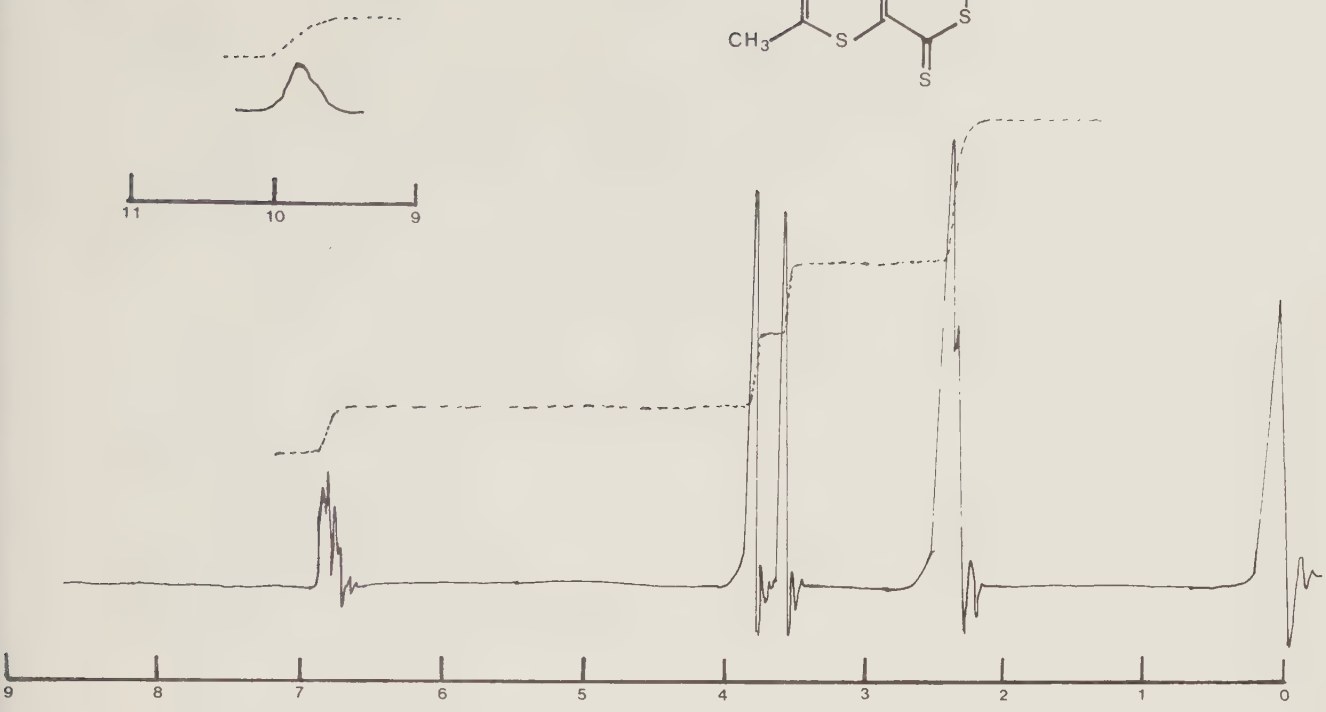
TABLEAU B

Nombres d'ondes en cm^{-1} des bandes d'absorption infrarouge (KBr) attribuées au groupement NH dans quelques alkoxy-2 dihydro-1,2 -thiéno [2,3-e] thiazaphosphorine-3,1,2P^V dithiones-2,4 4.

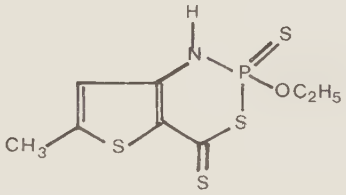
R	R^2	ν_{NH}
CH_3	H	3180
C_2H_5	H	3190
CH_3	CH_3	3220
C_2H_5	CH_3	3220
CH_3	C_6H_5	3220
C_2H_5	C_6H_5	3220

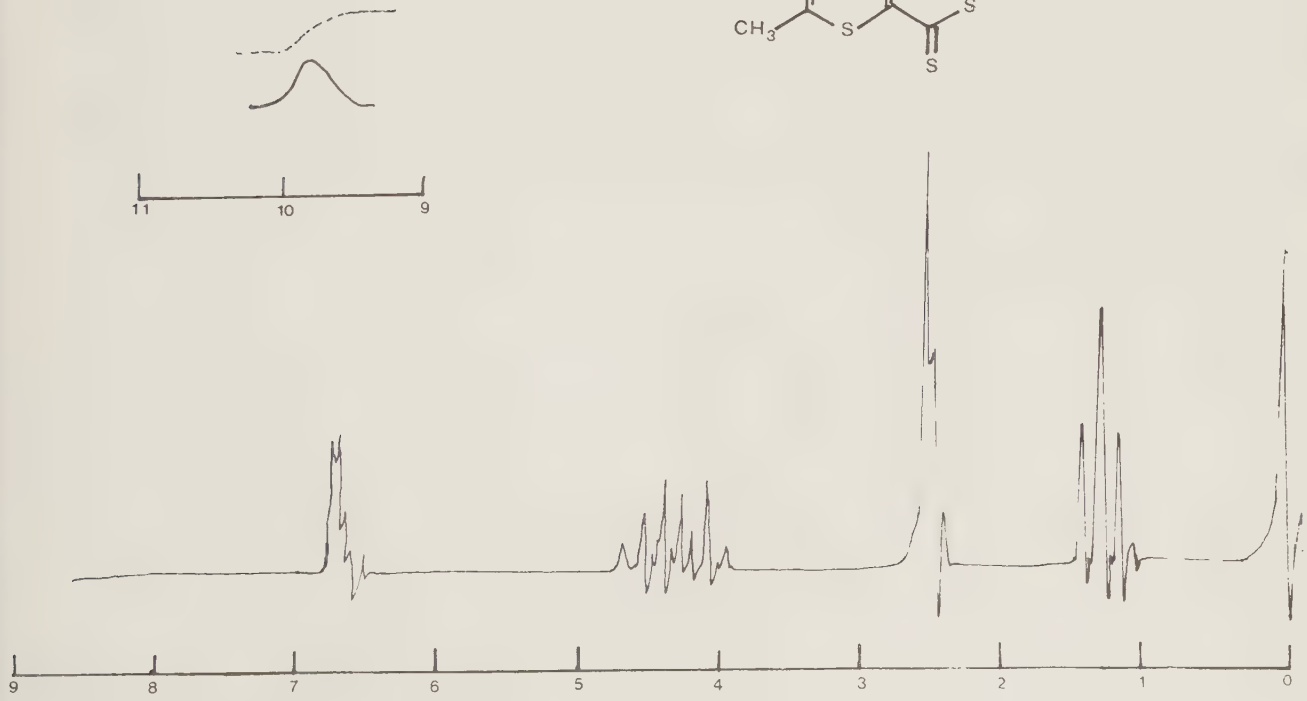
Spectre de RMN de

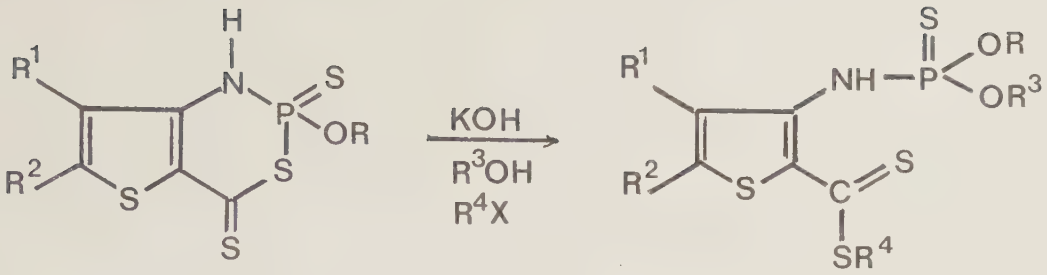




Spectre de RMN de







$R = CH_3, C_2H_5$

$R^1 = H$

$R^2 = C_6H_5$, p-CH_3-C_6H_4, p-CH_3O-C_6H_4

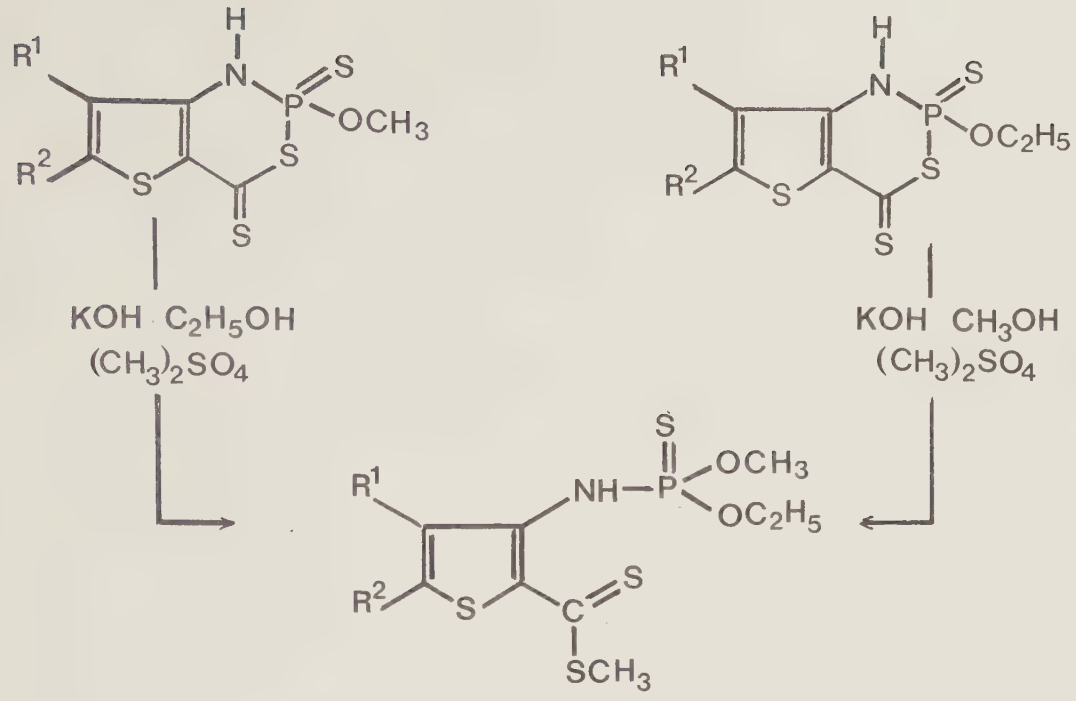
$R^3 = CH_3, C_2H_5$

$R^4 = CH_3, C_2H_5$

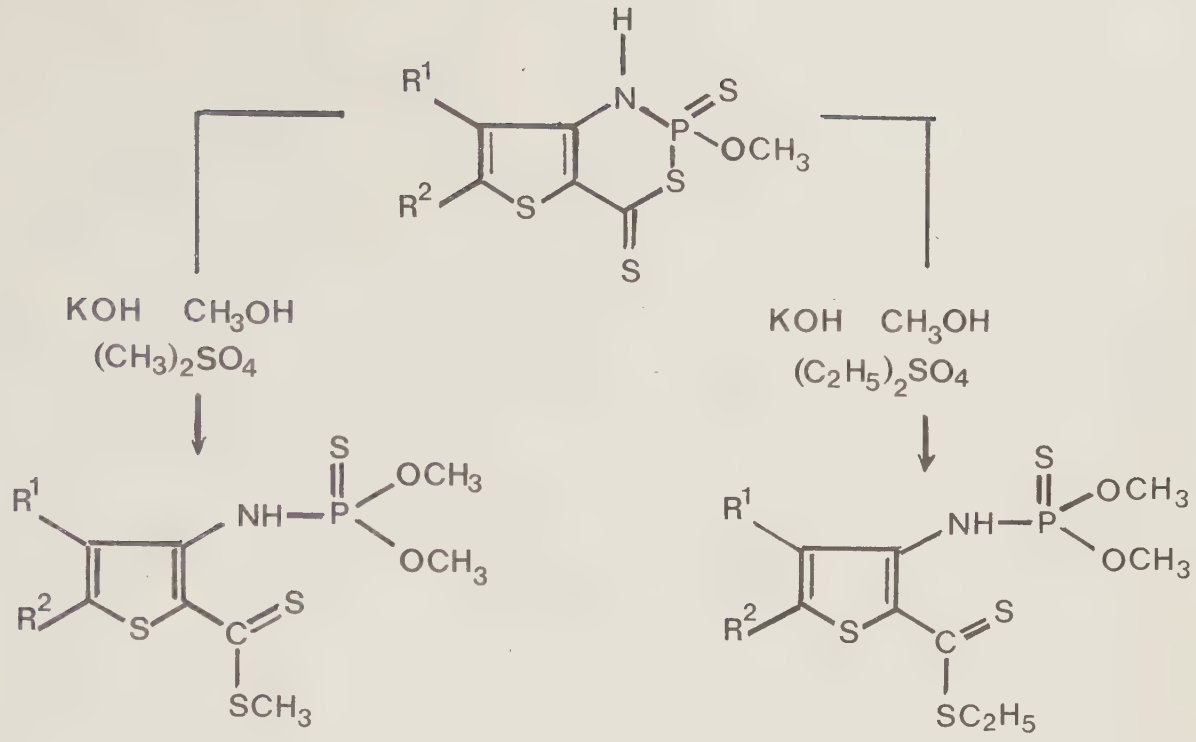
$X = SO_4^{--}$, I^-

Les composés 19 étudiés sont des solides jaunes ou orangés qui sont très stables à la lumière et à la chaleur.

La structure de ces dérivés phosphorés est confirmée par l'obtention d'un même composé 19 à partir de deux alkoxy-2 dihydro-1,2 thiéno[2,3-e]thiazaphosphorine-3,1,2P^Vdithiones-2,4 7 possédant deux groupements alkoxy différents, en modifiant simplement la nature de l'alcool mis en jeu au cours de la réaction. Nous avons étudié la méthylation de méthoxy-2 dihydro-1,2 thiéno[2,3-e]thiazaphosphorine-3,1,2P^V dithiones-2,4 par le sulfate de méthyle respectivement en présence de potasse éthanolique 2 N et de potasse méthanolique 2 N. Il se forme toujours les[éthoxy méthoxy (thiophosphoryl)amino]-3 thiophène-carbodithioates-2 de méthyle correspondants.

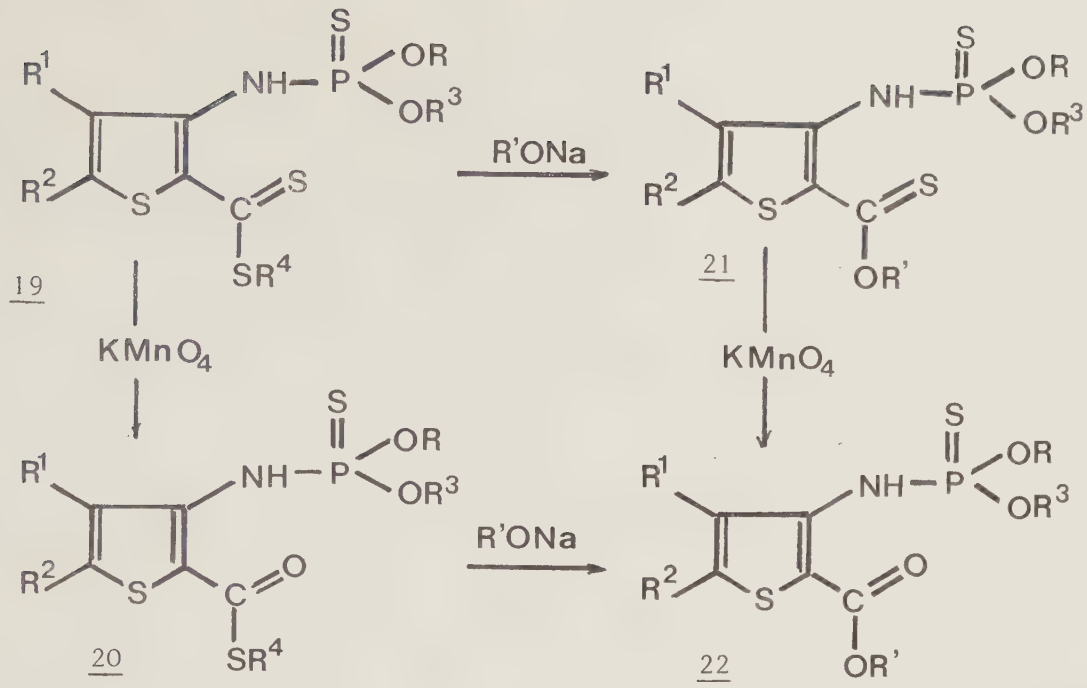


Quand après dégradation alcaline, on modifie la nature de l'agent alcoylant seul le groupement dithiocarboxylate d'alkyle est affecté. C'est ainsi qu'en faisant réagir la potasse méthanolique sur les méthoxy-2 dihydro-1,2 thiéno[2,3-e]thiaphosphorine-3,1,2P^{V}dithiones-2,4 puis successivement du sulfate de méthyle et du sulfate d'éthyle, on isole des[diméthoxy(thiophosphoryl)-amino]-3 thiophène-carbodithioates-2 de S-méthyle et les [diméthoxy(thiophosphoryl)-amino]-3 thiophène-carbodithioates-2 de S-éthyle.



L'action d'un réactif alcalin sur les composés 7 suivie de celle de l'acide acétique provoque un retour au composé de départ. Cette réaction peut être suivie par les changements de coloration du mélange réactionnel. Par addition de potasse alcoolique, à une solution d'alkoxy-2 dihydro-1,2 thiéno [2,3-e] thiazaphosphorinne-3,1,2P^{V}dithione-2,4 7, la couleur de cette dernière passe du rouge au brun foncé. Lorsqu'une quantité d'acide acétique suffisante pour neutraliser la base introduite, a été ajoutée, on retrouve la coloration rouge de départ.

Les [dialkoxy(thiophosphoryl)-amino]-3 thiophènecarbodithioates-2 de S-alkyle 19 ont les propriétés habituelles des dithioesters. Ils s'oxydent en présence de permanganate de potassium en solution acétonique en [dialkoxy (thiophosphoryl)amino]-3 thiophènecarbothioates-2 de S-alkyle 20. Le méthylate ou l'éthylate de sodium en solution alcoolique, à chaud transforme 19 et 20 respectivement en [dialkoxy(thiophosphoryl)amino]-3 thiophène-carbothioates-2 de O-alkyle 21 et en [dialkoxy(thiophosphoryl)amino]-3 thiophènecarboxylates-2 d'alkyle 22.



19 20 21 22

Etude des spectres de RMN des composés 19, 20, 21 et 22

Les structures proposées pour ces différents composés sont confirmées par leurs spectres de RMN. Ceux-ci ont été effectués en solution dans le deutérochloroforme. Les résultats obtenus pour une série de dérivés 19e, 20e, 21e et 22e sont rassemblés dans le tableau C.

On remarque l'existence vers 9 ppm d'un doublet correspondant au proton lié à l'azote (J = 15 Hz). Les deux groupements méthoxy liés à l'atome de phosphore sont équivalents. On observe le couplage J_{CH_3-P} déjà signalé dans le cas de composés hétérocycliques phosphorés précédemment mentionnés (36) ou étudiés 5 et 7. L'examen des spectres confirme que dans les différentes réactions, oxydation, action de méthylate de sodium, effectuées à partir de 19e seule la fonction dithioester est affectée. Les substituants directement liés à l'atome de phosphore ne subissent aucune modification. Quand par action du méthylate de sodium, on passe de 19e à 21e et de 20e à 22e, on note pour les composés obtenus la présence d'un singulet à 4,15 ppm et à 3,80 ppm, signal attribuable au groupement méthoxy des fonctions thioester et ester carboxyliques.

Les spectres de RMN permettent d'identifier avec certitude les composés isolés en fonction de la nature des agents de dégradation et d'alcoylation, quand on passe de 7 à 19.

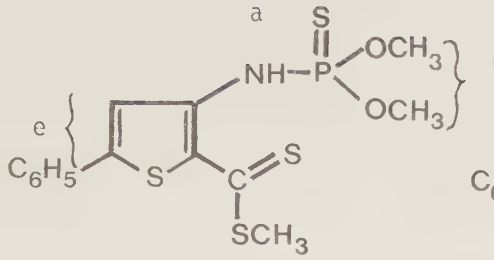
Les spectres de l'éthyl méthyl(thiophosphoryl)amino-3 paraméthoxyphényl-5 carbodithioate-2 de méthyle 19j et du diméthyl(thiophosphoryl)amino-3 paraméthoxyphényl-5 carbodithioate-2 d'éthyle 19k sont donnés ci-après, dans le tableau D.

Spectres dans l'infrarouge des composés 20 et 22

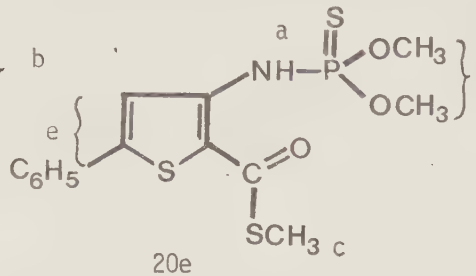
Les spectres IR des composés 20 et 22 présentent deux fortes bandes situées l'une vers 3200 cm^{-1} - 3300 cm^{-1} que nous attribuons au groupement NH et l'autre vers 1670 cm^{-1} que nous attribuons au groupement C=O. Les valeurs relevées dans quelques spectres sont rassemblées dans le tableau E.

TABLEAU C

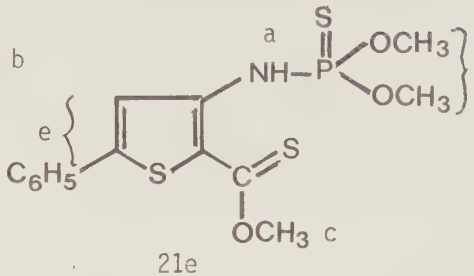
Spectres de RMN de quelques composés du type 19,20,21 et 22



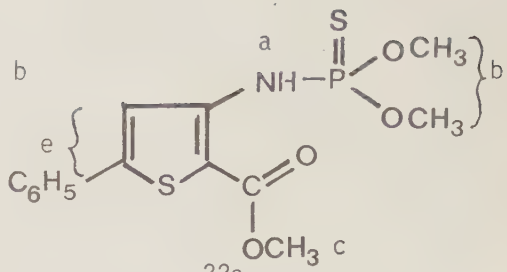
19c



20e



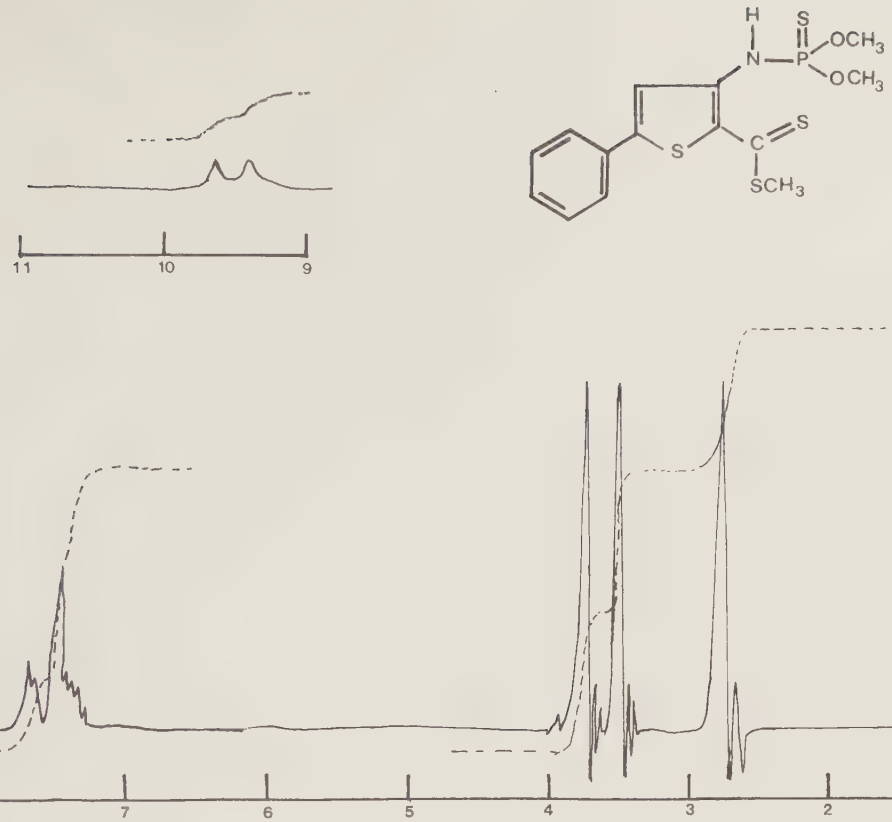
21e



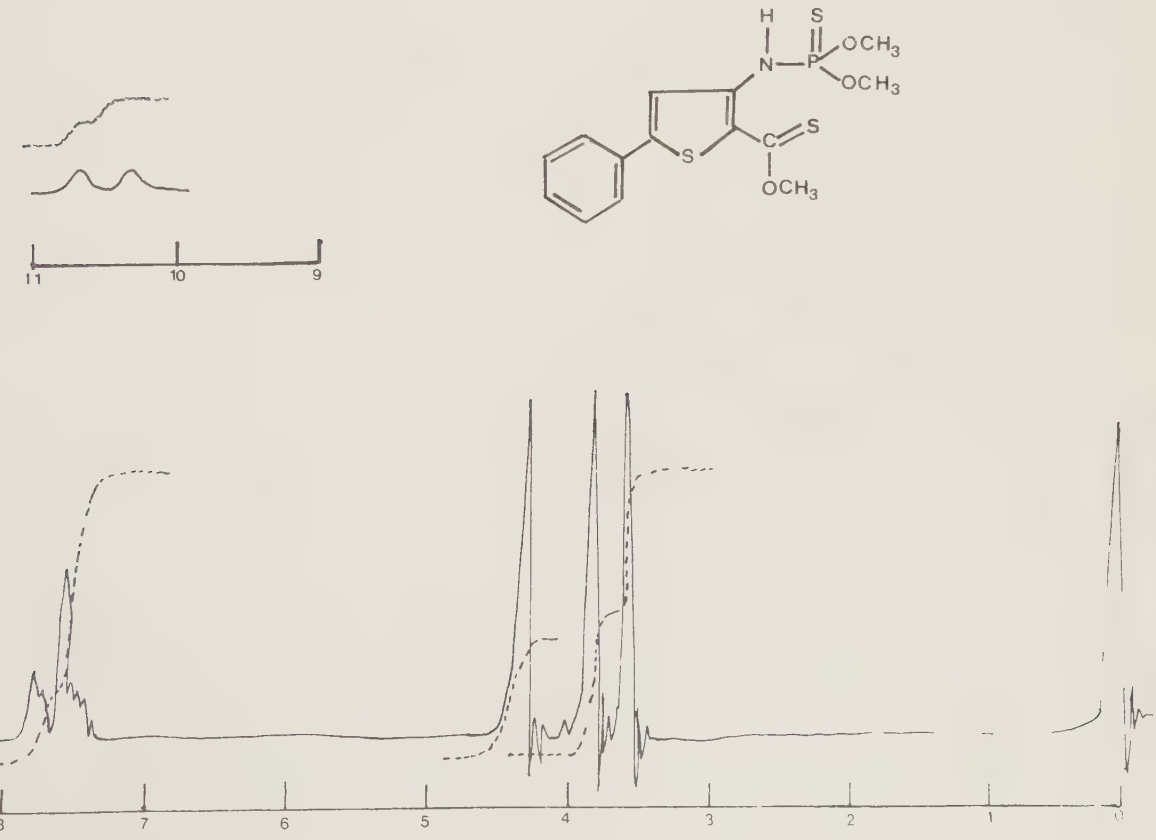
22e

Attributions	Déplacements chimiques			
	19e	20e	21e	22e
1 proton a	1 doublet 9,48 ppm J_{H-P} = 15 Hz	1 doublet 8,95 ppm J_{H-P} = 15 Hz	1 doublet 10,5ppm J_{H-P} = 15 Hz	1 doublet 8,5 ppm J_{H-P} = 15 Hz
6 protons b	1 doublet 3,87 ppm J_{CH_3-P} = 16 Hz	1 doublet 3,75 ppm J_{CH_3-P} = 16 Hz	1 doublet 3,70 ppm J_{CH_3-P} = 16 Hz	1 doublet 3,75 ppm J_{CH_3-P} = 16 Hz
3 protons c	1 singulet 2,72 ppm	1 singulet 2,80 ppm	1 singulet 4,15 ppm	1 singulet 3,80 ppm
6 protons e	massif aromatique entre 7,20 et 7,90 ppm	massif aromatique entre 7 et 7,60 ppm	massif aromatique entre 7,20 et 7,70 ppm	massif aromatique entre 7,25 et 7,75 ppm

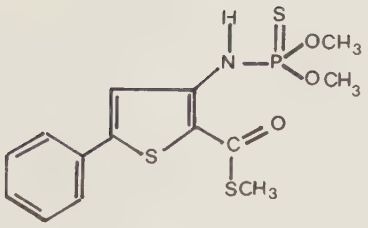
Spectre de **RMN** de

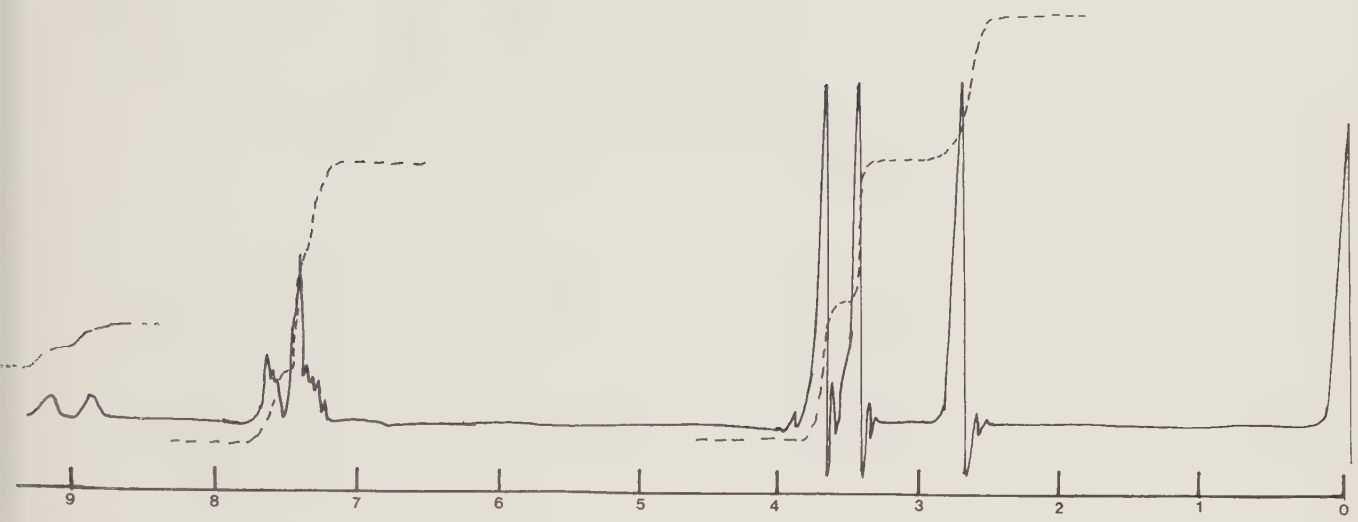


Spectre de **RMN** de

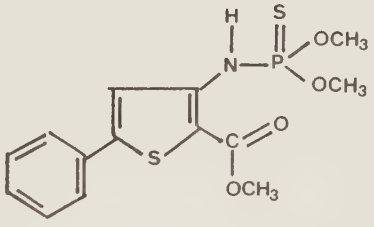


Spectre de **RMN** de





Spectre de **RMN** de



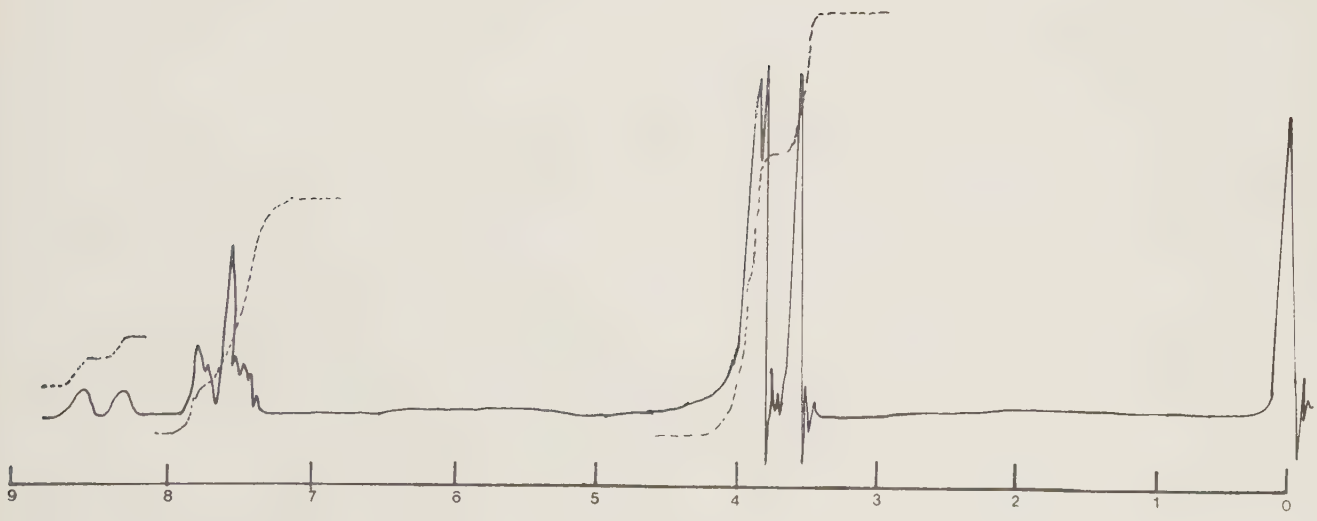
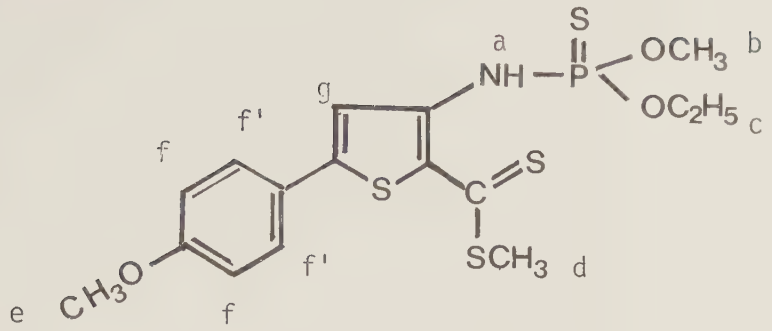


TABLEAU D



($CDCl_3$)

1 proton a à 10,50 ppm (doublet) J_{H-P} = 15 Hz

3 protons b à 3,75 ppm (doublet) J_{CH_3-P} = 16 Hz

2 protons c à 4,10 ppm (multiplet)

3 protons c à 3,75 ppm (doublet) $J_{CH_3-CH_2}$ = 7,5 Hz

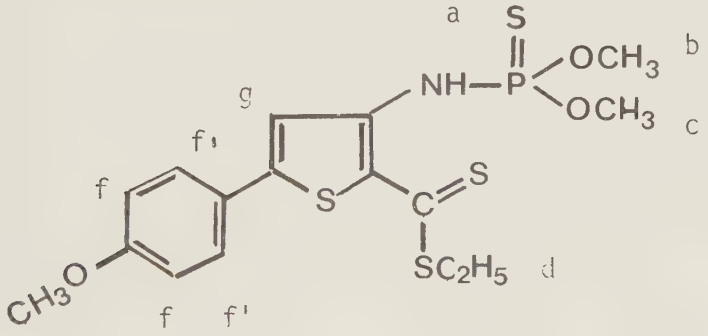
3 protons e à 3,85 ppm (singulet)

4 protons benzéniques (système AB)

2 protons f à 7,57 ppm

2 protons f' à 6,80 ppm J_{AB} = 9 Hz

1 proton thiophénique g à 7,37 ppm



1 proton a à 10,40 ppm (doublet) J_{H-P} = 15 Hz

6 protons (b+c) à 3,75 ppm (doublet) J_{CH_3-P} = 16 Hz

2 protons d à 3,37 ppm (quadruplet) $J_{CH_3-CH_3}$ = 7,5 Hz

3 protons d à 1,32 ppm (triplet) $J_{CH_3-CH_2}$ = 7,5 Hz

3 protons e à 3,85 ppm (singulet)

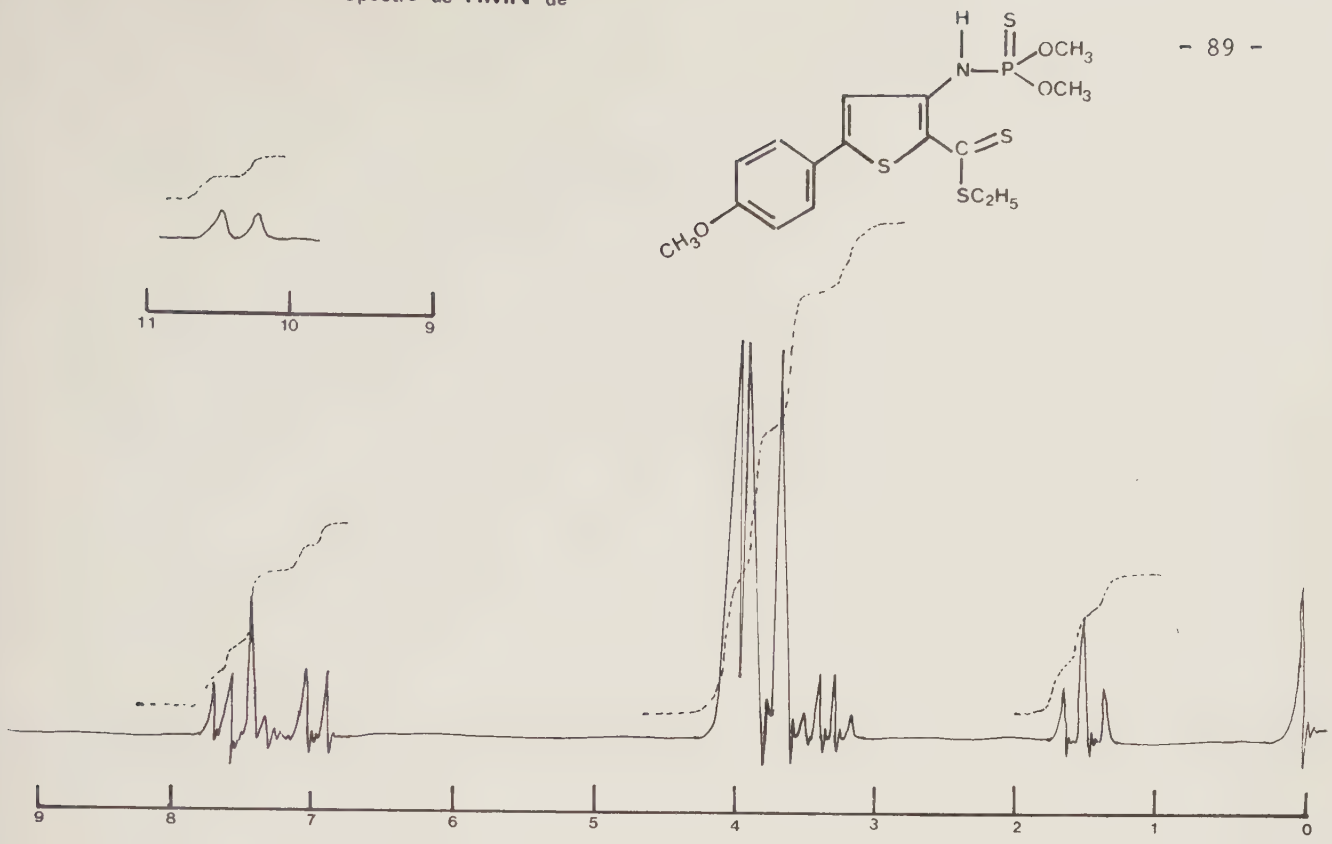
4 protons benzéniques (système AB)

2 protons f à 7,60 ppm

2 protons f' à 6,92 ppm J_{AB} = 9 Hz

1 proton thiophénique g à 7,35 ppm

Spectre de **RMN** de



Spectre de **RMN** de

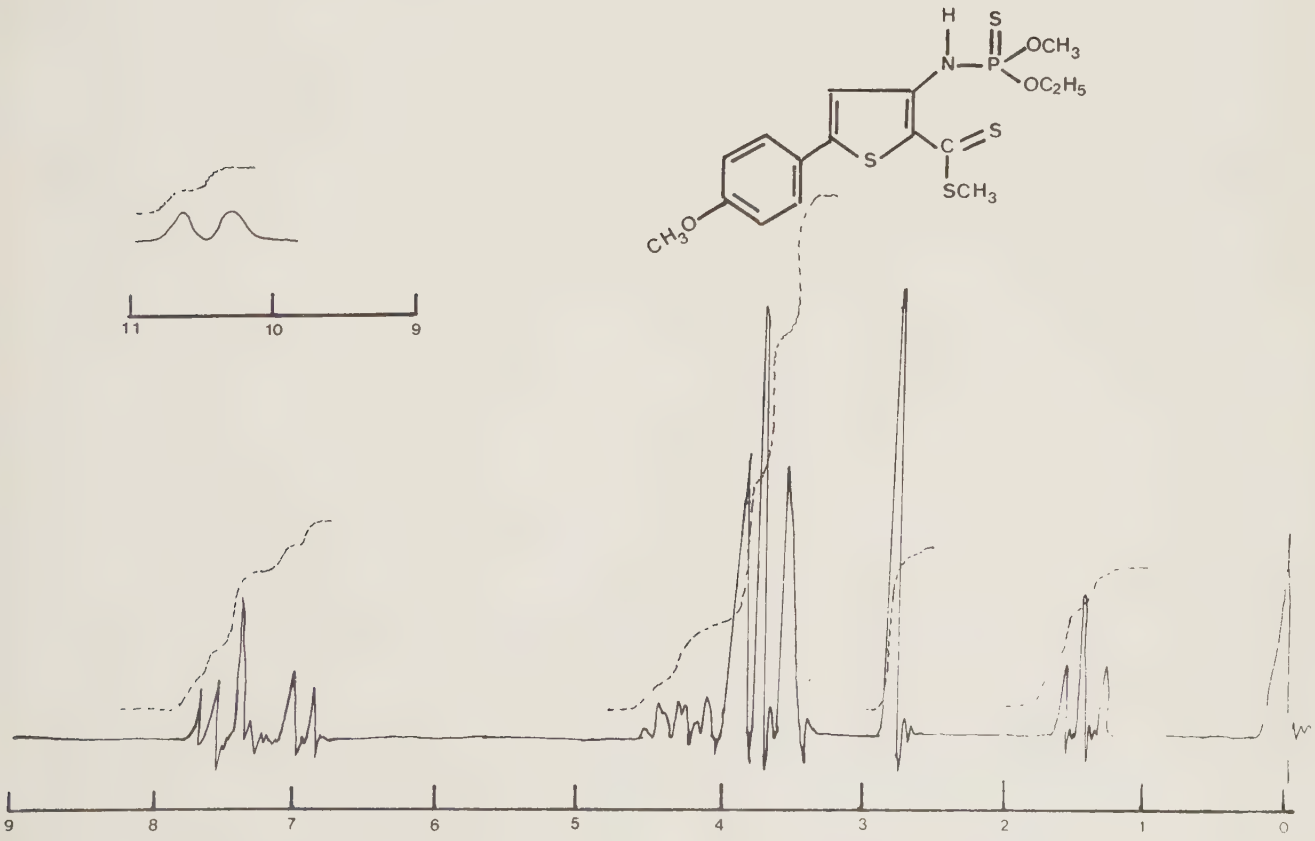


TABLEAU E

Nombres d'ondes en cm^{-1} des bandes d'absorption infrarouge (KBr) dues aux groupements NH et C=O dans les composés 20 et 22.

R	R^2	R^3	R^4	ν_{NH} (cm^{-1})	$\nu_{C=O}$ (cm^{-1})
CH_3	C_6H_5	CH_3	CH_3	3220	1675
C_2H_5	C_6H_5	CH_3	CH_3	3250	1672
CH_3	p-CH_3-C_6H_4	CH_3	CH_3	3280	1674
C_2H_5	p-CH_3-C_6H_4	CH_3	CH_3	3280	1671

R	R^2	R^3	R^4	ν_{NH} (cm^{-1})	$\nu_{C=O}$ (cm^{-1})
CH_3	C_6H_5	CH_3	CH_3	3300	1670

PARTIE EXPERIMENTALE

1. Préparation des amino-3 thénoates-2 d'alkyle

1.1. Préparation des nitriles α,β dichlorés

$$R^2 - CHCl - \underset{\displaystyle Cl}{\overset{\displaystyle R^1}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}} - CN$$

Nous avons préparé ces dérivés à partir des nitriles éthyléniques suivants :

- l'acrylonitrile
- le crotononitrile
- le cinnamonitrile
- le paratolyl-3 acrylonitrile
- le paraméthoxyphényl-3 acrylonitrile

Les deux premiers cités sont commerciaux. Les trois autres ont été préparés par condensation d'un aldéhyde aromatique sur le cyanoacétate d'éthyle en présence d'acétate d'ammonium et de pyridine dans le toluène (53).

On fait passer un courant de chlore sec dans un mélange de une mole de nitrile et de 14g de pyridine, refroidi dans un bain réfrigérant, jusqu'à augmentation de poids de 71g (1 mole de Cl_2) (8,25).

α,β dichloroacrylonitrile

Liquide incolore Eb_{13} = 60° Rdt = 88% Litt.(8,25)

α,β dichlorocrotononitrile

Liquide incolore Eb_{13} = 61° Rdt = 72%

Dans le cas des trois autres dérivés α,β dichlorés, le produit de réaction est extrait au chlorure de méthylène et après lavage et séchage de la solution sur chlorure de calcium, on chasse le solvant. L'huile résiduelle

brune facilement décomposable à la chaleur est utilisée à l'état brut, pour la suite de la synthèse.

1.2. Préparation d'amino-3 thénoates-2 d'alkyle 6

On utilise, avec quelques modifications de détail la méthode préconisée par H. FIESSELMANN (19,23,24).

On prépare 0,54 mole d'alcoolate de sodium dans 280 ml d'éther anhydre. 0,3 mole de thioglycolate d'alkyle est ajoutée sous agitation, en refroidissant à l'aide d'un bain d'eau glacée. On additionne ensuite en une heure environ, 0,20 mole de nitrile α,β dichloré en solution dans l'éther. Le produit de réaction est laissé au repos pendant 2 heures.

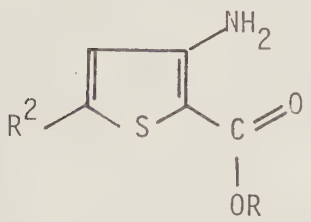
On hydrolyse avec de l'eau puis avec de l'acide acétique. La solution éthérée est décantée et la phase aqueuse est extraite plusieurs fois au chlorure de méthylène. On rassemble les solutions organiques qui après évaporation du solvant laissent un résidu qui selon le cas, cristallise d'emblée ou après distillation sous pression réduite.

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau F.

2. Action du pentasulfure de phosphore sur les amino-3 thénoates-2 d'alkyle 6

A 40g de P_4S_{10} en suspension dans 250 ml de xylène bouillant, on ajoute progressivement, 10g d'aminoester thiophénique. La solution rougit rapidement. Dans chaque cas les conditions optima de réaction ont été déterminées : on doit appliquer un temps de chauffage variable selon la nature des substituants R^1 et R^2 (15 à 45 minutes). Le produit de la réaction encore chaud est lavé à l'eau salée. En général, l'alkoxy-2 dihydro-1,2 thiéno[2,3-e]thiazaphosphorine-3,1,2P^V dithione-2,4 précipite dans la solution xylénique. On filtre et le filtrat est concentré sous vide. On joint le précipité au résidu résultant de l'évaporation du solvant. L'ensemble est dissous dans du benzène à chaud et chromatographié rapidement sur gel de silice. On recueille une seule fraction colorée en rouge qui par évaporation du benzène permet d'isoler à l'état solide le composé 7. Celui-ci est ensuite recristallisé. Les rendements varient entre 40% et 70%. Le tableau G indique les résultats obtenus.

TABLEAU F



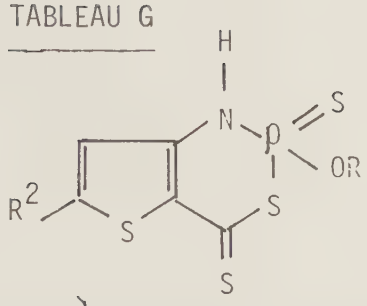
Amino-3 thénoates-2 d'alkyle substitués 6

N°	Nature des substituants		Rdt %	Eb. F° Ref.	Analyses		
	R	R^2			Formules	Calc.%	Trouv.%
6a	CH_3	H	72	$Eb_{0,1}$=100° F = 65°5 (19,23)			
6b	C_2H_5	H	50	Eb_2 = 112° F = 48° (19,23)			
6c	CH_3	CH_3	54	$Eb_{0,2}$=112° F = 71° (19,23)			
6d	C_2H_5	CH_3	58	$Eb_{0,1}$=115° F = 58°	$C_8H_{11}NO_2S$	C 51,86 H 5,99 N 7,56	C 51,84 H 5,99 N 7,51
6e	CH_3	C_6H_5	44	F = 124° (19,23)			
6f	C_2H_5	C_6H_5	49	F = 113° (19,23)			
6g	CH_3	p-CH_3-C_6H_4	52	F = 124°	$C_{13}H_{13}NO_2S$	C 63,13 H 5,29 N 5,66 S 12,96	C 63,24 H 5,31 N 5,54 S 13,05

TABLEAU F (suite)

N°	Nature des substituants		Rdt	Eb. F°	Analyses		
	R	R^2		Ref.	Formules	Calc.%	Trouv.%
6h	C_2H_5	p-CH_3-C_6H_4	43	F = 115°	$C_{14}H_{15}NO_2S$	C 64,34 H 5,78 N 5,36 S 12,27	C 64,23 H 5,58 N 5,31 S 12,49
6i	CH_3	p-CH_3O-C_6H_4	45	F = 185°	$C_{13}H_{13}NO_3S$	C 59,29 H 4,97 N 5,32 S 12,17	C 59,40 H 4,89 N 5,40 S 12,27
6j	C_2H_5	p-CH_3O-C_6H_4	45	F = 174°	$C_{14}H_{15}NO_3S$	C 60,63 H 5,45 N 5,50 S 11,56	C 60,90 H 5,49 N 5,28 S 11,62

TABLEAU G



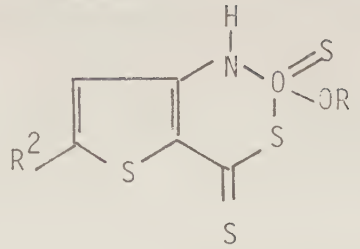
Alkoxy-2 dihydro-1,2 thiéno[2,3-e]thiazaphosphorine-3,1,2P^{V}dithiones-2,4 7

n°	Nature des substituants		Rdt %	F°	Analyses		
	R	R^2			Formules	Calc.%	Trouv.%
7a	CH_3	H	64	Cristaux rouges F = 147°	$C_6H_6NOPS_4$	C 26,95 H 2,26 N 5,24 P 11,59 S 47,97	C 26,88 H 2,27 N 5,28 P 11,70 S 47,78
7b	C_2H_5	H	62	Cristaux rouges F = 126°	$C_7H_8NOPS_4$	C 29,88 H 2,87 N 4,99 P 11,01 S 45,58	C 29,74 H 2,70 N 4,98 P 11,09 S 45,28
7c	CH_3	CH_3	61	Cristaux rouges F = 135°	$C_7H_8NOPS_4$	C 29,88 H 2,87 N 4,99 P 11,01 S 45,58	C 29,93 H 2,83 N 5,17 P 11,14 S 45,39
7d	C_2H_5	CH_3	60	Cristaux rouges F = 139°	$C_8H_{10}NOPS_4$	C 32,53 H 3,41 N 4,74 P 10,49 S 43,42	C 32,26 H 3,46 N 4,76 P 10,56 S 43,52
7e	CH_3	C_6H_5	48	Cristaux rouges orangés F = 158°	$C_{12}H_{10}NOPS_4$	C 41,97 H 2,94 N 4,17 P 9,02 S 37,35	C 42,03 H 3,02 N 4,27 P 9,20 S 37,64
7f	C_2H_5	C_6H_5	55	Cristaux rouges orangés F = 162°	$C_{13}H_{12}NOPS_4$	C 43,68 H 3,38 N 3,92 P 8,66 S 35,88	C 43,14 H 3,14 N 3,82 P 8,86 S 35,62

TABLEAU G (suite)

N°	Nature des substituants		Rdt %	F°	Analyses		
	R	R^2			Formules	Calc.%	Trouv.%
7g	CH_3	$CH_3-C_6H_4$	58	Cristaux rouges F = 161°	$C_{13}H_{12}NOPS_4$	C 43,68 H 3,38 N 3,92 P 8,66 S 35,88	C 43,63 H 3,61 N 3,68 P 8,69 S 35,62
7h	C_2H_5	$p-CH_3-C_6H_4$	52	Cristaux rouges orangés F = 175°	$C_{14}H_{14}NOPS_4$	C 45,25 H 3,80 N 3,77 P 8,34 S 34,52	C 45,13 H 3,89 N 3,84 P 8,33 S 34,46
7i	CH_3	$p-CH_3O-C_6H_4$	62	Cristaux rouges F = 172° (décomposition)	$C_{13}H_{12}NO_2PS_4$	C 41,80 H 3,24 N 3,75 P 8,29 S 34,34	C 41,77 H 3,21 N 3,54 P 8,53 S 34,27
7j	C_2H_5	$p-CH_3O-C_6H_4$	64	Cristaux rouges F = 171°	$C_{14}H_{14}NO_2PS_4$	C 43,08 H 3,64 N 3,62 P 7,99 S 33,10	C 43,49 H 3,67 N 3,65 P 8,00 S 33,49

TABLEAU H



Spectres de RMN des alkoxy-2 dihydro-1,2 thiéno[2,3-e]thiazaphosphorine-3,1,2P^{V}dithiones-2,4

N°	OCH_3	OC_2H_5	NH	R^2 et R^1
7a R^2 = H R = CH_3	3,63 ppm (doublet) J_{CH_3-P} = 16 HZ 3 protons		9,66 ppm(singulet) 1 proton	2 multiplets à 6,95 ppm - 2 protons
7b R^2 = H R = C_2H_5		4,10 ppm (octet) $J_{CH_2-CH_3}$ = 7 Hz J_{CH_2-P} = 16 Hz 2 protons 1,25 ppm (triplet) $J_{CH_3-CH_2}$ = 7 Hz 3 protons	9,70 ppm (singulet) 1 proton	2 doublets à 6,90 ppm et 8 ppm - 2 protons

TABLEAU H (suite)

N°	OCH_3	OC_2H_5	NH	R^2 et R^1
7c $R^2 = CH_3$ $R = CH_3$	3,78 ppm (doublet) J_{CH_3-P} = 16 Hz 3 protons		9,70 ppm (singulet) 1 Proton	1 doublet à 2,51 ppm CH_3 en 6 J_{CH_3-H} = 1 Hz - 3 protons - 1 quadruplet à 7,94 ppm H en 7 J_{H-CH_3} = 1 Hz - 1 proton -
7d $R^2 = CH_3$ $R = C_2H_5$		4,18 ppm (octet) $J_{CH_2-CH_3}$ = 7 Hz H_{CH_2-P} = 16 Hz 2 protons 1,22 ppm (triplet) $J_{CH_2-CH_3}$ = 7 Hz 3 protons	9,90 ppm (singulet) 1 proton	1 doublet à 2,50 ppm CH_3 en 6 J_{CH_3-H} = 1 Hz - 3 protons - 1 quadruplet à 6,85 ppm H en 7 J_{H-CH_3} = 1 Hz - 1 proton -
7e $R^2 = C_6H_5$ $R = CH_3$	3,90 ppm (doublet) J_{CH_3-P} = 16 Hz 3 protons		9,70 ppm (singulet) 1 proton	1 massif aromatique entre 7 et 8 ppm - 6 protons

TABLEAU H (suite)

7f $R^2 = C_6H_5$ $R = C_2H_5$		4,15 ppm (octet) $J_{CH_2-CH_3}$ = 7 Hz J_{CH_2-P} = 16 Hz 2 protons 1,22 ppm (triplet) $J_{CH_2-CH_3}$ = 7 Hz 3 protons	10,12 ppm(singulet) 1 proton	1 massif aromatique entre 7 et 8 ppm - 6 protons
7g $R^2=p\text{-}CH_3\text{-}C_6H_4$ $R = CH_3$	3,83 ppm(doublet) J_{CH_3-P} = 16 Hz 3 protons		10,10 ppm (singulet) 1 proton	1 singulet à 2,50 ppm CH_3(p-tolyl) 3 protons 1 massif aromatique entre 7 et 8 ppm 5 protons
7h $R^2=p\text{-}CH_3\text{-}C_6H_4$ $R = C_2H_5$		4,15 ppm(octet) $J_{CH_2-CH_3}$ = 7 Hz J_{CH_2-P} = 16 Hz 2 protons 1,30 ppm(triplet) $J_{CH_2-CH_3}$ = 7 Hz 3 protons	10,13 ppm(singulet) 1 proton	1 singulet à 2,50 ppm CH_3(p-tolyl) 3 protons 1 massif aromatique entre 7 et 8 ppm 5 protons

TABLEAU H (suite)

7i R^2=p-CH_3O-C_6H_4 R = CH_3	3,75 ppm(doublet) J_{CH_3-P} = 16 Hz 3 protons		10,20 ppm(singulet) 1 proton	1 singulet à 3,87 ppm CH_3O(p-méthoxyphényl) 3 protons 2 doublets benzéniques à 6,90 ppm et 7,62 J_{AB} = 9 Hz 4 protons 1 singulet à 7,30 ppm 1 proton thiophénique
7j R^2=p-CH_3O-C_6H_4 R = C_2H_5		3,75 ppm (octet) $J_{CH_2-CH_3}$ = 7 Hz J_{CH_2-P} = 16 Hz 2 protons 1,37 ppm(triplet) $J_{CH_2-CH_3}$ = 7 Hz 3 protons	10,22 ppm(singulet) 1 proton	1 singulet à 3,89 ppm CH_3O(p-méthoxyphényl) 2 doublets benzéniques à 6,92 et 7,60 ppm J_{AB} = 9 Hz 4 protons 1 singulet à 7,33 ppm 1 proton thiophénique

3. Action de la potasse alcoolique sur les composés 7 et alcoylation

On dissout 0,03 mole de 7 dans une grande quantité d'alcool à chaud. On ajoute rapidement, sous agitation 0,12 mole de KOH en pastilles dissoute dans 200 ml d'alcool. La solution initialement rouge devient noire avec des reflets jaunes. On ajoute alors goutte à goutte le sulfate ou l'halogénure d'alcoyle jusqu'à neutralité du milieu réactionnel. Le terme de la réaction est marqué par l'apparition d'un précipité de sulfate ou d'halogénure de potassium. La solution est laissée au repos pendant 4 heures, avant de filtrer. Le précipité est lavé à l'alcool chaud et le filtrat est concentré à sec. Le résidu est extrait au benzène à l'ébullition. Après une nouvelle filtration la solution obtenue est chromatographiée sur colonne d'alumine activée.

Ceci permet d'isoler une huile rouge qui agitée avec un mélange éther de pétrole - éther et refroidie, cristallise. Les [dialkoxy(thiophosphoryl) amino]-3 thiophènecarbodithioates-2 d'alkyle 19 ainsi obtenus avec des rendements de l'ordre de 30% sont recristallisés dans un solvant approprié.

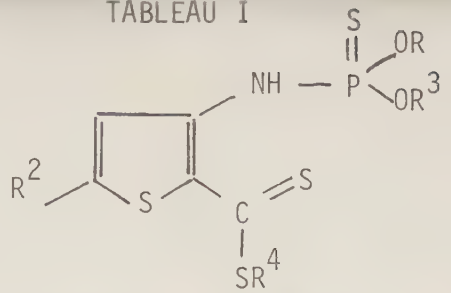
Les caractéristiques de ces composés figurent dans le tableau I et le tableau J rassemble les résultats de RMN.

4. Oxydation par le permanganate de potassium des composés 19

Le [dialkoxy(thiophosphoryl)amino]-3 thiophènecarbodithioate-2 de S-alkyle 19 est dissous dans un minimum d'acétone à chaud. A cette solution, on ajoute peu à peu une solution de $KMnO_4$, jusqu'à l'obtention d'une teinte mauve persistante. La solution filtrée et concentrée, fournit des cristaux jaunes de [dialkoxy(thiophosphoryl)amino]-3 thiophènecarbothioate-2 de S-méthyle 20 qui après dissolution dans le benzène, sont purifiés par chromatographie sur colonne d'alumine activée. On les recristallise dans le méthanol.

Le tableau K rassemble les composés 20 obtenus et le tableau L leurs spectres de RMN.

TABLEAU I



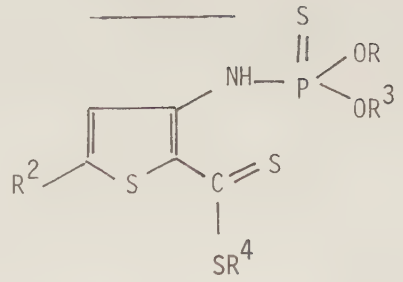
Dialkoxy(thiophosphoryl)amino-3 thiophènecarbodithioates-2 de S-alkyle 19

N°	Nature des substituants				Rdt %	F°	Analyses		
	R	R^2	R^3	R^4			Formules	Calc.%	Trouv.%
19e	CH_3	C_6H_5	CH_3	CH_3	34	Cristaux jaune orangé F = 94°	$C_{14}H_{16}NO_2PS_4$	C 43,17 H 4,14 N 3,59 P 7,95 S 32,93	C 43,20 H 4,18 N 3,65 P 8,05 S 32,93
19f	C_2H_5	C_6H_6	CH_3	CH_3	27	Cristaux orangés F = 88°	$C_{15}H_{18}NO_2PS_4$	C 44,64 H 4,48 N 3,47 P 7,68 S 31,46	C 44,37 H 4,44 N 3,44 P 7,80 S 31,42
19g	CH_3	p-CH_3-C_6H_4	CH_3	CH_3	34	Cristaux orangés F = 118°	$C_{15}H_{18}NO_2PS_4$	C 44,64 H 4,48 N 3,47 P 7,68 S 31,46	C 44,66 H 4,29 N 3,46 P 7,67 S 32,13

TABLEAU I (suite)

N°	Nature des substituants				Rdt %	F°	Analyses		
	R	R^2	R^3	R^4			Formules	Calc.%	Trouv.%
19 i	CH_3	p-CH_3O-C_6H_4	CH_3	CH_3	34	Cristaux jaune orangé F = 104°	$C_{15}H_{18}NO_3PS_4$	C 42,94 H 4,32 N 3,34 P 7,38 S 30,57	C 43,18 H 4,37 N 3,26 P 7,44 S 30,63
19j	C_2H_5	p-CH_3O-C_6H_4	CH_3	CH_3	30	Paillettes rouges F = 102°	$C_{16}H_{20}NO_3PS_4$	C 44,32 H 4,65 N 3,31 P 7,14 S 29,58	C 43,89 H 4,61 N 3,61 P 7,26 S 30,17
19k	CH_3	p-CH_3O-C_6H_4	CH_3	C_2H_5	25	Cristaux orangés F = 76°	$C_{16}H_{20}NO_3PS_4$	C 44,32 H 4,65 N 3,31 S 29,58	C 44,04 H 4,61 N 3,48 S 29,77

TABLEAU J



Spectres de RMN des [dialkoxy(thiophosphoryl)amino]-3 thiophènecarbodithioates-2 de S-alkyle 19

N°	OCH_3	OC_2H_5	SCH_3	SC_2H_5	NH	R^2 et R^1
19c $R=CH_3$ $R^2=C_6H_5$ $R^3=CH_3$ $R^4=CH_3$	3,87 ppm (doublet) J_{CH_3-P} = 16 Hz 6 protons		2,70 ppm (singulet) 3 protons		9,48 ppm (doublet) J_{H-P} = 15 Hz 1 proton	massif aromatique entre 7,20 ppm et 7,90 ppm 6 protons
19f $R=C_2H_5$ $R^2=C_6H_5$ $R^3=CH_3$ $R^4=CH_3$	3,75ppm (doublet) J_{CH_3-P} = 16 Hz 3 protons	4 ppm (octet) $J_{CH_2-CH_3}$ = 7 Hz J_{CH_2-P} = 16 Hz 2 protons 1,30ppm (triplet) $J_{CH_3-CH_2}$ = 7 Hz 3 protons	2,73 ppm(singulet) 3 protons		9,50 ppm(doublet) J_{H-P} = 15 Hz 1 proton	massif aromatique entre 7 et 8 ppm 6 protons

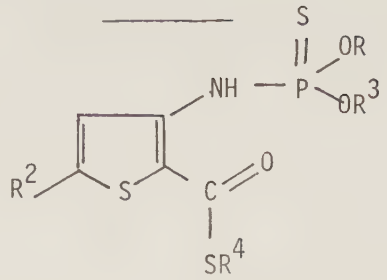
TABLEAU J (suite)

19g $R=CH_3$ $R^2=pCH_3-C_6H_4$ $R^3=CH_3$ $R^4=CH_3$	3,80 ppm(doublet) J_{CH_3-P} = 16 Hz 6 protons		2,72 ppm(singulet) 3 protons		9,50 ppm(doublet) J_{H-P} = 15 Hz 1 proton	1 singulet à 2,40 ppm CH_3(paratolyl) 3 protons massif aromatique entre 7 ppm et 8 ppm 5 protons
19h $R=C_2H_5$ $R^2=pCH_3-C_6H_4$ $R^3=CH_3$ $R^4=CH_3$	3,78 ppm(doublet) J_{CH_3-P} = 16 Hz 3 protons	4,18 ppm(octet) $J_{CH_2-CH_3}$ = 7 Hz J_{CH_2-P} = 16 Hz 2 protons 1,30 ppm (triplet) $J_{CH_3-CH_2}$ = 7 Hz	2,50 ppm(singulet) 3 protons		9,48 ppm(doublet) J_{H-P} = 15 Hz 1 proton	1 singulet à 2,20 ppm CH_3(paratolyl) 3 protons massif aromatique entre 7 ppm et 8 ppm 5 protons
19i $R=CH_3$ $R^2=pCH_3O-C_6H_4$ $R^3=CH_3$ $R^4=CH_3$	3,82 ppm(doublet) J_{CH_3-P} = 16 Hz 6 protons		1,78 ppm(singulet) 3 protons		10,48ppm(doublet) J_{H-P} = 15 Hz 1 proton	1 singulet à 3,86 ppm CH_3O(p-méthoxyphényl) 3 protons 2 doublets benzéniques à 6,85 et 7,50 ppm - J_{AB}=9 Hz 4 protons 1 singulet à 7,25 ppm 1 proton thiophénique.

TABLEAU J (suite)

19j $R=C_2H_5$ $R^2=p\text{-}CH_3O\text{-}C_6H_4$ $R^3=CH_3$ $R^4=CH_3$	3,75 ppm(doublet) $J_{CH_3\text{-}P}$ = 16 Hz 3 protons	4,10 ppm(octet) $J_{CH_2\text{-}CH_3}$ = 7 Hz $J_{CH_2\text{-}P}$ = 16 Hz 2 protons 1,32 ppm(triplet) $J_{CH_3\text{-}CH_2}$ = 7 Hz	2,70 ppm(singulet) 3 protons		10,50 ppm(doublet) $J_{H\text{-}P}$ = 15 Hz	1 singulet à 3,87 ppm CH_3O(p-méthoxy-phényl) 3 protons 2 doublet benzéniques à 6,92 et 7,60 J_{AB} = 9 Hz 4 protons 1 singulet à 7,35 ppm 1 proton thiophénique
19k $R=CH_3$ $R^2=p\text{-}CH_3O\text{-}C_6H_4$ $R^3=CH_3$ $R^4=C_2H_5$	3,75 ppm(doublet) $J_{CH_3\text{-}P}$ = 16 Hz 6 protons			3,37 ppm(quadruplet) $J_{CH_2\text{-}CH_3}$ = 7,5 Hz 2 protons 1,32 ppm(triplet) $J_{CH_3\text{-}CH_2}$ = 7,5 Hz	11,40 ppm(doublet) $J_{H\text{-}P}$ = 15 Hz	1 singulet à 3,86 ppm CH_3O(p-méthoxy-phényl) 3 protons 2 doublets benzéniques à 6,80 et 7,57 ppm J_{AB} = 9 Hz 4 protons 1 singulet à 7,37 1 proton thiophénique.

TABLEAU K



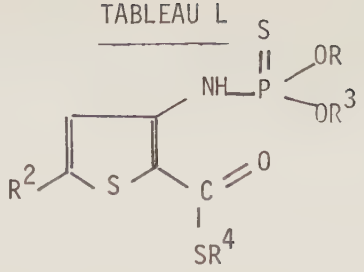
[Dialkoxy(thiophosphoryl)amino]-3 thiophènecarbothioates-2 de S-alkyle 20

N°	Nature des substituants				Rdt %	F°	Analyses		
	R	R^2	R^3	R^4			Formules	Calc.%	Trouv.%
20e	CH_3	C_6H_5	CH_3	CH_3	92	Cristaux jaune pâle F = 83°	$C_{14}H_{16}NO_3PS_3$	C 44,90 H 4,31 N 3,74 P 8,27 S 25,69	C 45,10 H 4,19 N 3,79 P 8,37 S 25,50
20g	CH_3	p-CH_3-C_6H_4	CH_3	CH_3	90	Paillettes jaunes F = 110°	$C_{15}H_{18}NO_3PS_3$	C 46,49 H 4,68 N 3,61 P 7,99 S 24,82	C 46,58 H 4,68 N 3,49 P 8,06 S 24,47
20h	C_2H_5	p-CH_3-C_6H_4	CH_3	CH_3	90	Cristaux jaunes F = 92°	$C_{16}H_{20}NO_3PS_3$	C 47,86 H 5,02 N 3,48 P 7,72 S 23,96	C 48,04 H 5,04 N 3,36 P 7,79 S 23,87

TABLEAU K (suite)

N°	Nature des substituants				Rdt %	F°	Analyses		
	R	R^2	R^3	R^4			Formules	Calc.%	Trouv.%
20i	CH_3	p-CH_3O-C_6H_4	CH_3	CH_3	94	Cristaux jaunes F = 95°	$C_{15}H_{18}NO_4PS_3$	C 44,65 H 4,49 N 3,49 P 7,67 S 23,84	C 44,39 H 4,50 N 3,61 P 7,65 S 23,59
20j	CH_3	p-CH_3O-C_6H_4	CH_3	C_2H_5	92	Cristaux blanc jaunâtre F = 99°	$C_{16}H_{20}NO_4PS_3$	C 46,03 H 4,83 N 3,43 P 7,42 S 23,04	C 46,17 H 4,80 N 3,16 P 7,57 S 23,14

TABLEAU L



Spectres de RMN des [dialkoxy(thiophosphoryl)amino]-3 thiophène carbothioates-2 de S-alkyle

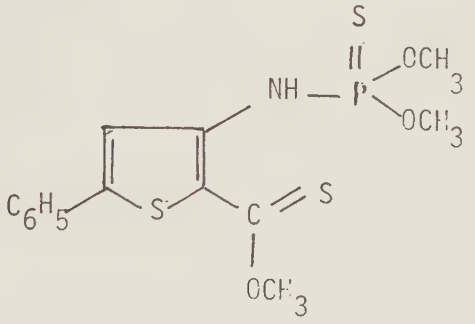
N°	OCH_3	OC_2H_5	SCH_3	SC_2H_5	NH	R^2 et R^1
20e $R=CH_3$ $R^2=C_6H_5$ $R^3=CH_3$ $R^4=CH_3$	3,75 ppm(doublet) J_{CH_3-P} = 16 Hz 6 protons		3,42 ppm(singulet) 3 protons		8,95 ppm(doublet) J_{H-P} = 15 Hz	massif aromatique entre 7 ppm et 7,60 ppm 6 protons
20g $R=CH_3$ $R^2=pCH_3-C_6H_4$ $R^3=CH_3$ $R^4=CH_3$	3,72ppm(doublet) J_{CH_3-P} = 16 Hz 6 protons		2,40 ppm(singulet) 3 protons		8,95 ppm(doublet) J_{H-P} = 15 Hz	1 singulet à 2,40 ppm CH_3(paratolyl) 3 protons massif aromatique entre 7 ppm et 7,6 ppm 5 protons

TABLEAU L (suite)

20h	$R=C_2H_5$ $R^2=pCH_3-C_6H_4$ $R^3=CH_3$ $R^4=CH_3$	3,75 ppm(doublet) J_{CH_3-P} = 16 Hz 3 protons	4,20 ppm (octet) $J_{CH_2-CH_3}$ = 7 Hz J_{CH_3-P} = 16 Hz 2 protons 1,37 ppm (triplet) $J_{CH_3-CH_2}$ = 7 Hz	2,40 ppm(singulet) 3 protons		8,67ppm(doublet) J_{H-P} = 15 Hz 1 proton	1 singulet à 2,35 ppm CH_3(paratolyl) 3 protons massif aromatique entre 7 ppm et 7,6 ppm
20i	$R=CH_3$ $R^2=p-CH_3O-C_6H_4$ $R^3=CH_3$ $R^4=CH_3$	3,80 ppm(doublet) J_{CH_3-P} = 16 Hz 6 protons		2,40 ppm(singulet) 3 protons		8,70 ppm(doublet) J_{H-P} = 15 Hz 1 proton	1 singulet à 3,80 ppm CH_3O(p-méthoxyphényl) 3 protons 2 doublets benzéniques à 6,90 et 7,50 ppm J_{AB} = 9 Hz 4 protons
20k	$R=CH_3$ $R^2=p-CH_3O-C_6H_4$ $R^3=CH_3$ $R^4=C_2H_5$	3,75 ppm(doublet) J_{CH_3-P} = 16 Hz 6 protons			2,87 ppm(quadruplet) $J_{CH_2-CH_3}$ = 7,5 Hz 2 protons (triplet) $J_{CH_3-CH_2}$ = 7,5 Hz	8,63 ppm(doublet) J_{H-P} = 15 Hz 1 proton	1 singulet à 3,80ppm CH_3O(p-méthoxyphényl) 3 protons 2 doublets benzéniques à 6,77 et 7,50 ppm J_{AB} = 9 Hz 4 protons 1 singulet à 7,42ppm 1 proton thiophénique

5. Action du méthylate de sodium sur le composé 19e

A 2g de sodium dissous dans 200 ml de méthanol absolu, on ajoute 4g de [diméthoxy(thiophosphoryl)amino]-3 phényl-5 thiophènecarbodithioate-2 de S-méthyle 19e en solution méthanolique. On porte à reflux pendant une heure. Après évaporation du solvant, on extrait le résidu avec du benzène et on chromatographie la solution obtenue sur alumine activée. On isole le [diméthoxy(thiophosphoryl)amino]-3 phényl-5 thiophènecarbothioate de O-méthyle 21e.



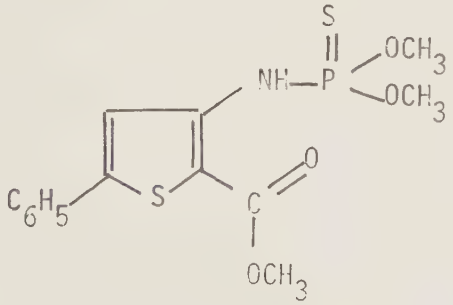
F = 95° (méthanol) Rdt = 35%

Analyse $C_{14}H_{16}NO_3PS_3$

Calc.%	C : 44,90	H : 4,31	N : 3,74	P : 8,27	S : 25,69
Tr.%	44,85	4,24	3,78	8,37	25,64

6. Action du méthylate sur le composé 20e

Le mode opératoire est le même que précédemment. On isole le [diméthoxy(thiophosphoryl)amino]-3 phényl-5 thiophènecarboxylate-2 de méthyle 22e.



F = 118° cristaux blanc jaunâtre (méthanol) Rdt : 32%

Analyse $C_{14}H_6NO_4PS_2$

Calc.%	C : 47,05	H : 4,51	N : 3,92	P : 8,67	S : 17,95
Tr.%	47,11	4,47	3,90	8,65	17,82

CONCLUSION

Dans ce travail nous avons étudié l'action du soufre sur les alcényl-5 dithiole-1,2 thiones-3. Ceci s'est avéré une méthode générale de synthèse des aryl ou thiényl-5 thiéno[3,2-c]dithiole-1,2 thiones-3 diversement substituées. Les alcényl-5 dithiole-1,2 ones-3 se comportent comme les thiones correspondantes vis-à-vis du soufre.

Les thiéno[3,2-c]dithiole-1,2 thiones-3 peuvent être obtenues par action du pentasulfure de phosphore sur les hydroxy-3 thénoates-2 d'alkyle, dans la pyridine. Ce type de réaction a permis d'obtenir les thiéno[3,2-c] dithiole-1,2 thiones-3, non substituées ou ayant des substituants aliphatiques.

Nous avons également montré par l'étude des spectres de RMN des composés obtenus et de leur réactivité vis-à-vis des agents de sulfuration que la condensation des thioglycolates d'alkyle sur les esters d'acides aryl ou thiényl-propioliques n'était pas univoque. On observe la formation d'hydroxy-3 thénoates-2 d'alkyle et d'hydroxy-4 thiophènecarboxylates-3 d'alkyle. L'action du pentasulfure de phosphore sur ces derniers conduit aux thiéno[3,4-c]dithiole-1,2 thiones-3.

La réaction du pentasulfure de phosphore dans le xylène, avec les hydroxy-3 thénoates-2 d'alkyle nous conduit conjointement à des thiéno[3,2-c] dithiole-1,2 thiones-3 et à des alkoxy-2 thiéno[2,3-e]oxathiaphosphorinne-1,3,2P^{V} dithiones-2,4. Ces composés hétérocycliques phosphorés se dégradent en milieu basique : c'est ainsi qu'il a été préparé des alkoxy-3 thiophènecarbodithioates-2 d'alkyle et des hydroxy-3 N-aryl thiophènethiocarboxamides-2.

Les alkoxy-2 dihydro-1,2 thiéno[2,3-e]thiazaphosphorine-3,1,2P^{V} dithiones-2,4 ont été préparées par action du pentasulfure de phosphore sur les amino-3 thénoates-2 d'alkyle.

L'action de la potasse ou de la soude alcoolique, suivie d'une alcoylation, sur ces composés hétérocycliques phosphorés permet d'obtenir des dialkoxy[(thiophosphoryl)]amino-3 thiophènecarbodithioates-2 d'alkyle. La structure de ces dérivés nouveaux a été déterminée à l'aide des spectres de RMN et par l'étude de la réactivité de la fonction dithioester.

BIBLIOGRAPHIE

1. T.W. ABBOTT et D. ALTHOUSEN, Org.Synth.Coll.Vol.II,271.
2. T.W. ABBOTT, Org.Synth.Coll.Vol.II,515.
3. E. BENARY, Ber.Deutsch.Chem.,1910,43,1943.
4. E. BENARY, Ber.Deutsch.Chem.,1915,48,1915.
5. B. BÖTTCHER, Chem.Ber.,1948,81,376.
6. B. BÖTTCHER et A. LUTTRINGHAUS, Ann.,1947,557,89.
7. D.S. BRESLOW et H. SKOLNICK, "Multi-Sulfur and Sulfur and Oxygen Five- and Six-Membered Heterocycles", Interscience Publishers,1966,382.
8. H. BRINTZINGER, K. PFANSTIEL et H. KODDEBUSCH, Angew.Chem.,1948,60,312.
9. A.S. BROUN, M.G. VORONKOV et K.P. KATKOVA, Zh.obshch.Khim.,1950,20,726.
10. J.P. BROWN, J.chem.Soc.,C,1968,9,1077.
11. M. CADEC, C. TREBAUL et J. TESTE, Bull.Soc.chim.,1968,2964.
12. D.E.L. CARRINGTON, K. CLARKE et R.M. SCROWSTON, Tetrahedron Letters, 1971,16,1075.
13. R. CORNUBERT et C. BORREL, Bull.Soc.chim.,1930,47,301.
14. A. COURTIN, E. CLASS et H. ERLENMEYER, Helv.chim.Acta,1964,47,1748.
15. H. CRISTOL et H.J. CRISTEAU, "Composés organiques du Phosphore", Colloques nationaux du C.N.R.S.,1966,p.122.
16. J. DECOMBE, Ann.Chim.,1932,18,87.
17. M.E. EGOROVA et M.A. ABRAMOVA, J.appl.Chem.(U.R.S.S.),1951,24,1098.
18. J. FABIAN, A. MELHORN et R. MAYER, Z.Chem.,1965,5,22.
19. FARBWERKE HOECHST AG, Brevet anglais, 837.086,29 août 1958.
20. E.K. FIELDS, J.amer.chem.Soc.,1955 ,77,4255.
21. H. FIESSELMANN, P. SCHIPPRACK et L. ZEITLER, Chem.Ber.,1954,87,841.
22. H. FIESSELMANN et F. THOMA, Chem.Ber.,1956,89,1907.
23. H. FIESSELMANN, Brevet allemand, D.B.P.,1055007, 29 août 1957.
24. H. FIESSELMANN, Angew.Chem.Int.Edit.,1959,71,377.
25. M.I. GRANUSHCHACK, M.M. GUKHOMENKO, M.O. STANICHUK et A.V. DROMBROVSKI, Zh.obshch.Khim.,1964,34,2243.
26. S. GRONOWITZ, Arkiv.Khem.,1960,16,363.

27. H.J. JAKOBSEN et S-O. LAWESSON, Tetrahedron,1965,21,331.
28. V.P. KALASHNIKOV, Zh.obshch.Khim.,1970,40,1954.
29. E. KLINGSBERG, J.org.Chem.,1960,85,3244.
30. Ken KOBAYASHI, Mirofusa ETO, Yasuyoski OSHIMA, Nippon Nogei Kayaku Kaishi, 1966,40,8,315 ; Chem.Abstr.,1967,66,1055.
31. Ken KOBAYASHI, Khumidi Chemical Industry Co Ltd, Brevet japonais,18755, 25 mai 1971.
32. A. KOTZ, Ann.Chem.,1908,358,1978.
33. R.S. LANDIS, Chem.Rev.,1965,65,237.
34. H.Z. LECHER, R.A. GREENWOOD, K.C. WHITEHOUSE et T.H. CHAO, J.amer.chem.Soc.,1956,78,5018.
35. L. LEGRAND et N. LOZAC'H, Bull.Soc.chim.,1955,79.
36. L. LEGRAND et N. LOZAC'H, Bull.Soc.chim.,1969,1173.
37. L. LEGRAND , Y. MOLLIER et N. LOZAC'H, Bull.Soc.chim.,1953,327.
38. R.L. LETZINGER, J.amer.chem.Soc.,1948,70,406.
39. N. LOZAC'H, "Progrès récents dans la chimie des composés sulfurés hétérocycliques", Industrie Chimique Belge, 1961,n°9.
40. N. LOZAC'H et L. LEGRAND, C.R.Acad.Sc.,1952,234,1291.
41. N. LOZAC'H et Y. MOLLIER, Bull.Soc.chim.,1959,1389.
42. N. LOZAC'H et J. TESTE, C.R.Acad.Sc.,1952,575,112.
43. N. LOZAC'H et J. VIALLE, "The Chemistry of 1,2-dithiole ring" dans " The chemistry of organo sulfur compounds ", Edit. N. KHARASCH, Pergamon Press, Oxford,1966,227.
44. R. LUKES et J. KLOUBEK, Coll.czech.chem.Comm.,1960,25,607.
45. A. LÜTTRINGHAUS et W. CLEVE, Ann.,1951,575,112.
46. A. LÜTTRINGHAUS, H.B. KÖNIG et B. BÖTTCHER, Ann.,1948,560,201.
47. A. LÜTTRINGHAUS, H. TREFZGER et U. SCHMIDT, Angew.Chem.,1955,67,274.
48. C.S. MARVEL et F.D. HAGER, Org.Synth.Coll.Vol.II,106.
49. G. MAVEL, "Composés organiques du Phosphore", Colloques nationaux du C.N.R.S.,1966,49.
50. R. MAYER et H. GEWALD, Angew.Chem.,1967,6,294.
51. R. MAYER, P. ROSMUS et J. FABIAN, J.Chromatography,1964,15,153.
52. Y. MOLLIER, Bull.Soc.chim.,1953,561.
53. J.M. PATTERSON, "Org.Synth",1960,40,46.
54. A. PFISTER, Thèse,Caen,1960.

55. H. QUINIOU et N. LOZAC'H, Bull.Soc.chim.,1958,517.
56. P. RIOULT et J. VIALLE, Bull.Soc.chim.,1968,4483.
57. M. ROBBA, J.M. LE COMTE et H. CUGNON DE SEVRICOURT, Bull.Soc.chim., 1970,3630.
58. U. SCHMIDT, A. LÜTTRINGHAUS et H. TREFZGER, Ann.,1960,631,129.
59. R.S. SPINDT, R.O. STEVENS et W.E. BALDWIN, J.amer.chem.Soc.,1951,73,3693.
60. T.H. SIDALL,III, C.A. PROHASKA, J.amer.chem.Soc.,1962,84,2502.
61. J. TESTE et N. LOZAC'H, Bull.Soc.chim.,1954,492.
62. J. TESTE et N. LOZAC'H, Bull.Soc.chim.,1955,437.
63. A. THUILLIER et J. VIALLE, Bull.Soc.chim.,1959,1398.
64. A. THUILLIER et J. VIALLE, Bull.Soc.chim.,1960,1033.
65. A. THUILLIER et J. VIALLE, Bull.Soc.chim.,1962,2182.
66. A. THUILLIER et J. VIALLE, Bull.Soc.chim.,1962,2187.
67. A. THUILLIER et J. VIALLE, Bull.Soc.chim.,1962,2194.
68. C. TREBAUL et J. TESTE, Bull.Soc.chim.,1966,3042.
69. C. TREBAUL et J. TESTE, Bull.Soc.chim.,1966,3790.
70. C. TREBAUL et J. TESTE, Bull.Soc.chim.,1969,2456.
71. C. TREBAUL, Bull.Soc.chim.,1971,1102.
72. G. VAVON, R. DULOU et N. LOZAC'H, Manipulations de chimie organique, Masson et Cie, Editeurs,1946,230.
73. A. VOGEL,"A text book of pratical organic chemistry", 3e édition, Longmans (London),1967,857.
74. W.S. WADSWORTH Jr. et W.D. EMMONS, J.amer.chem.Soc.,1961,83,1733.
75. M. WIEBER, J. OTTO et M. SCHMIDT, Angew.Chem.,1964,76,648.
76. M. WIEBER et J. OTTO, Chem.Ber.,1967,100,974.

INDEX

		Pages
$C_6H_4S_4$	Méthyl-5 thiéno[3,2-c]dithiole-1,2 thione-3	67
$C_6H_4S_4$	Méthyl-6 thiéno[3,2-c]dithiole-1,2 thione-3	67
$C_6H_5O_2PS_4$	Méthoxy-2 thiéno[2,3-e]oxathiaphosphorinne-1,3,2P^V dithione-2,4	68
$C_6H_6NOPS_4$	Méthoxy-2 dihydro-1,2 thiéno[2,3-e]thiazaphosphorine-3,1,2P^V dithione-2,4	95
$C_7H_4O_2S$	Acide thiényl-2 propiolique	61
$C_7H_6S_4$	Diméthyl-5,6 thiéno[3,2-c]dithiole-1,2 thione-3	67
$C_7H_7O_2PS_4$	Méthoxy-2 méthyl-6 thiéno[2,3-e]oxathiaphosphorinne-1,3,2P^V dithione-2,4	68
$C_7H_6O_2PS_4$	Méthoxy-2 méthyl-7 thiéno[2,3-e]oxathiaphosphorinne-1,3,2P^V dithione-2,4	68
$C_7H_8NOPS_4$	Ethoxy-2 dihydro-1,2 thiéno[2,3-e]thiazaphosphorine-3,1,2P^V dithione-2,4	95
$C_7H_8NOPS_4$	Méthoxy-2 dihydro-1,2 thiéno[2,3-e]thiazaphosphorine-3,1,2P^V dithione-2,4	95
$C_7H_8O_3S$	Hydroxy-3 méthyl-4 thénoate-2 de méthyle	55
$C_8H_6S_4$	Dihydro-6,7 5 H cyclopenta b thiéno[3,2-c]dithiole-1,2 thione-3	67
$C_8H_8S_4$	Ethyl-6 méthyl-5 thiéno[3,2-c]dithiole-1,2 thione-3	67
$C_8H_9O_2PS_4$	Ethoxy-2 méthyl-6 thiéno[2,3-e]oxathiaphosphorinne-1,3,2P^V dithione-2,4	68
$C_8H_9O_2PS_4$	Méthoxy-2 diméthyl-6,7 thiéno[2,3-e]oxathiaphosphorinne-1,3,2P^V dithione-2,4	68
$C_8H_{10}NOPS_4$	Ethoxy-2 méthyl-6 dihydro-1,2 thiéno[2,3-e]thiazaphosphorine-3,1,2P^V dithione-2,4	95

$C_8H_{10}OS_3$	Méthoxy-3 méthyl-5 thiophène carbodithioate-2 de méthyle	70
$C_8H_{10}O_2S_2$	Méthoxy-3 méthyl-5 thiophène carbothioate-2 de S-méthyle	70
$C_8H_{10}O_3S$	Hydroxy-3 diméthyl-4,5 thénoate-2 de méthyle	56
$C_8H_{10}O_3S$	Méthoxy-3 méthyl-5 thénoate-2 de méthyle	71
$C_8H_{10}O_3S$	Hydroxy-3 méthyl-4 thénoate-2 d'éthyle	55
$C_8H_{11}NO_2S$	Amino-3 méthyl-5 thénoate-2 d'éthyle	93
$C_9H_4OS_4$	Furyl-5 thiéno[3,2-c]dithiole-1,2 one-3	21
$C_9H_4S_4$	Furyl-5 thiéno[3,2-c]dithiole-1,2 thione-3	
$C_9H_4S_5$	Thiényl-4 thiéno[3,4-c]dithiole-1,2 thione-3	63
$C_9H_4S_5$	Thiényl-5 thiéno[3,2-c]dithiole-1,2 thione-3	21
$C_9H_6OS_3$	(Thiényl-2 vinyl)-5 dithiole-1,2 one-3	24
$C_9H_6O_2S_2$	(Furyl-2 vinyl)-5 dithiole-1,2 one-3	24
$C_9H_6S_4$	(Thiényl-2 vinyl)-5 dithiole-1,2 thione-3	19
$C_9H_8O_2S$	Thiényl-2 propiolate d'éthyle	61
$C_9H_8S_4$	Tétrahydro-5,6,7,8 benzo[b]thiéno[3,2-c]dithione-1,2 thione-3	67
$C_9H_9O_2PS_4$	Dihydro-7,8 6H cyclopenta 6 méthoxy-2 thiéno|2,3-e|oxathiaphosphorinne-1,3,2P^V dithione-2,4	69

$C_9H_{10}OS$	Méthyl-3 thiényl-4 butène-3 one-2	12
$C_9H_{10}O_3S$	Hydroxy-3 dihydro-5,6 4H cyclopenta[b]thiophène carboxylate-2 de méthyle	56
$C_9H_{11}NO_2S$	Imino-3 thiényl(2:3)propionate d'éthyle	69
$C_9H_{11}O_2PS_4$	Ethoxy-2 diméthyl-6,7 thiéno[2,3-e]oxathiaphosphorinne-1,3,2P^V dithione-2,4	68
$C_9H_{11}O_2PS_4$	Ethyl-7 méthoxy-2 méthyl-6 thiéno[2,3-e]oxathiaphosphorinne-1,3,2P^V dithione-2,4	68
$C_9H_{12}O_3S$	Hydroxy-3 diméthyl-4,5 thénoate-2 d'éthyle	56
$C_{10}H_6OS_4$	Méthyl-6 thiényl-5 thiéno[3,2-c]dithiole-1,2 one-3	25
$C_{10}H_6S_5$	Méthyl-6 thiényl-5 thiéno[3,2-c]dithiole-1,2 thione-3	20
$C_{10}H_8OS_3$	(Méthyl-1 thiényl-2 vinyl)-5 dithiole-1,2 one-3	23
$C_{10}H_8S_4$	(Méthyl-1 thiényl-2 vinyl)-5 dithiole-1,2 thione-3	18
$C_{10}H_{11}O_2PS_4$	Ethoxy-2 dihydro-7,8 cyclopenta[b] thiéno[2,3-e]oxathiaphosphorinne-1,3,2P^V dithione-2,4	69
$C_{10}H_{11}O_2PS_4$	Méthoxy-2 tétrahydro-6,7,8,9 benzo[b] thiéno[2,3-e]oxathiaphosphorinne-1,3,2P^V dithione-2,4	69
$C_{10}H_{12}O_3S$	Hydroxy-3 tétrahydro-4,5,6,7 benzo[b]thiophène carboxylate-2 de méthyle	56
$C_{10}H_{13}O_2PS_4$	Ethoxy-2 éthyl-7 méthyl-6 thiéno[2,3-e]oxathiaphosphorinne-1,3,2P^V dithione-2,4	69
$C_{11}H_5OS_3Cl$	p-chlorophényl-5 thiéno[3,2-c]dithiole-1,2 one-3	25

$C_{11}H_5S_4Cl$	p-chlorophényl-5 thiéno|3,2-c|dithiole-1,2 thione-3	21
$C_{11}H_6OS_3$	Phényl-5 thiéno[3,2-c]dithiole-1,2 one-3	25
$C_{11}H_6S_4$	Phényl-5 thiéno[3,4-c]dithiole-1,2 thione-3	63
$C_{11}H_6S_4$	Phényl-5 thiéno[3,2-c]dithiole-1,2 thione-3	21
$C_{11}H_7OS_2Cl$	(p-Chlorophényl-2 vinyl)-5 dithiole-1,2 one-3	24
$C_{11}H_7S_3Cl$	(p-Chlorophényl-2 vinyl)-5 dithiole-1,2 thione-3	19
$C_{11}H_{10}O_3S_2$	Hydroxy-4 thiényl(2:2) thiophène carboxylate-3 d'éthyle	59
$C_{11}H_{11}OCl$	p-Chlorophényl-4 méthyl-3 butène-3 one-2	12
$C_{11}H_{13}O_2PS_4$	Ethoxy-2 tétrahydro-6,7,8,9 benzo[b]thiéno[2,3-c]oxathiaphosphorinne-1,3,2P^V dithione-2,4.	69
$C_{11}H_{14}OS_2$		
$C_{11}H_{14}O_3S$	Hydroxy-3 tétrahydro-4,5,6,7 benzo[b]thiophène carboxylate-2 d'éthyle	57
$C_{12}H_7OS_3Cl$	Méthyl p-chlorophényl-5 thiéno[3,2-c]dithiole-1,2 one-3	25
$C_{12}H_7S_4Cl$	Méthyl-6 p-chlorophényl-5 thiéno[3,2-c]dithiole-1,2 thione-3	20
$C_{12}H_8OS_3$	Méthyl-6 phényl-5 thiéno[3,2-c]dithiole one-3	25
$C_{12}H_8OS_4$	p-méthoxyphényl-4 thiéno[3,4-c]dithiole-1,2 thione-3	63
$C_{12}H_8S_4$	p-tolyl-4 thiéno[3,4-c]dithiole-1,2 thione-3	63
$C_{12}H_8S_4$	Méthyl-6 phényl-5 thiéno[3,2-c]dithiole-1,2 thione-3	20

$C_{12}H_8S_4$	p-tolyl-5 thiéno[3,2-c]dithiole-1,2 thione-3	21
$C_{12}H_9OS_2Cl$	(Méthyl-1 p-chlorophényl-2 vinyl)-5 dithiole-1,2 one-3	23
$C_{12}H_9O_2PS_4$	Méthoxy-2 phényl-6 thiéno[2,3-e]oxathiaphosphorinne-1,3,2P^{V}dithione-2,4	69
$C_{12}H_9S_3Cl$	(Méthyl-1 p-chlorophényl-2 vinyl)-5 dithiole-1,2 thione-3	18
$C_{12}H_{10}NOPS_4$	Méthoxy-2 phényl-6 dihydro-1,2 thiéno[2,3-e]thiazaphosphorine-3,2,3P^V dithione-2,4	95
$C_{12}H_{10}OS_2$	(Méthyl-1 phényl-2 vinyl)-5 dithiole-1,2 one-3	23
$C_{12}H_{10}S_3$	(Méthyl-1 phényl-2 vinyl)-5 dithiole-1,2 thione-3	18
$C_{12}H_{11}NOS_2$	Hydroxy-3 méthyl-5 N-phényl thiophène thiocarboxamide-2	72
$C_{12}H_{12}OS_2$	(p-tolyl-2 vinyl)-5 dithiole-1,2 one-3	24
$C_{12}H_{12}S_3$	(p-tolyl-2 vinyl)-5 dithione-1,2 thione-3	
$C_{12}H_{14}O$	Méthyl-3 p-tolyl-4 butène-3 one-2	12
$C_{12}H_{14}OS_3$	Bis-(méthylthio)-1,1 diène méthyl-4 thiényl-5 pentadiène-1,4 one-2	15
$C_{12}H_{15}NO_2$	Imino-3 p-tolyl-3 propionate d'éthyle	58
$C_{12}H_{15}NO_3$	Imino-3 p-méthoxyphényl-3 propionate d'éthyle	51
$C_{12}H_{20}O_6S_2$	Bis(méthoxycarbonyl-méthylthio)-3,3 méthyl-2 propionate d'éthyle	52
$C_{13}H_{10}OS_3$	Méthyl-6 p-tolyl-5 thiéno[3,2-c]dithiole-1,2 one-3	25

$C_{13}H_{10}S_4$	Méthyl-6 p-tolyl-5 thiéno [3,2-c] dithiole-1,2 thione-3	20
$C_{13}H_{12}NOPS_4$	Ethoxy-2 phényl-6 dihydro-1,2 thiéno [2,3-e] thiazaphosphorinne-3,1,2P^V dithione-2,4	95
$C_{13}H_{12}NOPS_4$	Méthoxy-2 p-tolyl-6 dihydro-1,2 thiéno [2,3-e] thiazaphosphorine-3,1,2P^V dithione-2,4	95
$C_{13}H_{12}NO_2PS_4$	Méthoxy-2 p-méthoxyphényl-6 dihydro-1,2 thiéno [2,3-e] thiazaphosphorine-3,1,2P^V dithione-2,4	95
$C_{13}H_{12}OS_2$	(Méthyl-1 tolyl-2 vinyl)-5 dithiole-1,2 one-3	23
$C_{13}H_{12}S_3$	(Méthyl-1 p-tolyl-2 vinyl)-5 dithiole-1,2 thione-3	18
$C_{13}H_{13}NOS_2$	Hydroxy-3 méthyl-5 N p-tolyl thiophène thiocarboxamide-2	72
$C_{13}H_{13}NO_2S$	Amino-3 p-tolyl-5 thénoate-2 de méthyle	93
$C_{13}H_{13}NO_2S_2$	Hydroxy-3 méthyl-5 N p-méthoxyphényl thiophène thiocarboxamide-2	72
$C_{13}H_{13}NO_3S$	Amino-3 p-méthoxyphényl-5 thénoate-2 de méthyle	94
$C_{13}H_{22}O_6S_2$	Bis-(Méthoxy carbonyl-méthylthio)-3,3 méthyl-2 butyrate d'éthyle	53
$C_{13}H_{22}O_6S_2$	Bis-(éthoxy-carbonyl-méthylthio)-3,3 propionate d'éthyle	53
$C_{14}H_{12}OS$	Phényl-3 thiényl-4 butène-2 one-3	13
$C_{14}H_{14}NOPS_4$	Ethoxy-2 paratolyl-6 dihydro-1,2 thiéno [2,3-e] thiazaphosphorine-3,1,2P^V dithione-2,4	96

$C_{14}H_{14}NO_2PS_4$	Ethoxy-2 paraméthoxyphényl-6 dihydro-1,2 thiéno[2,3-e]thiazaphosphorine-3,1,2P^V dithione-2,4	96
$C_{14}H_{14}O_3S$	Hydroxy-4 paratolyl-2 thiophène carboxylate-3 d'éthyle	59
$C_{14}H_{14}O_4S$	Hydroxy-4 paraméthoxyphényl-2 thiophène carboxylate-3 d'éthyle	59
$C_{14}H_{15}NO_2S$	Amino-3 paratolyl-5 thénoate-2 d'éthyle	94
$C_{14}H_{15}NO_3S$	Amino-3 paraméthoxyphényl-5 thénoate-2 de méthyle	94
$C_{14}H_{15}OS_2Cl$	Bis-(méthylthio)-1,1 p-chlorophényl-5 méthyl-4 pentadiène-1,4 one-3	15
$C_{14}H_{16}NO_2PS_4$	[Diméthoxy(thiophosphoryl)amino]-3 phényl-5 thiophène carbodithioate-2 de méthyle	102
$C_{14}H_{16}NO_3PS_3$	[Diméthoxy(thiophosphoryl)amino]-3 phényl-5 thiophène carbothioate-2 de O-méthyle	112
$C_{14}H_{16}NO_3PS_3$	[Diméthoxy(thiophosphoryl)amino]-3 phényl-5 thiophène carbothioate de S-méthyle	107
$C_{14}H_{16}NO_4PS_2$	[Diméthoxy(thiophosphoryl)amino]-3 phényl-5 thiophène carboxylate-2 de méthyle	111
$C_{14}H_{16}OS_2$	Bis-(méthylthio)-1,1 méthyl-4 phényl-5 pentadiène-1,4 one-3	15

$C_{14}H_{22}O_6S_2$	Bis-(méthoxycarbonyl-méthylthio)-2,2 cyclopentane carboxylate d'éthyle	53
$C_{14}H_{24}O_6S_2$	Bis-(éthoxycarbonyl-méthylthio)-3,3 méthyl-2 propionate d'éthyle	52
$C_{15}H_8OS_3$	Phényl-6 p-tolyl-5 thiéno [3,2-c] dithiole-1,2 one	25
$C_{15}H_8S_5$	Phényl-5 thiényl-6 thiéno [3,2-c] dithiole-1,2 thione-3	21
$C_{15}H_{10}S_4$	(Phényl-1 thiényl-2 vinyl)-5 dithiole-1,2 thione-3	19
$C_{15}H_{10}OS_3$	(Phényl-1 thiényl-2 vinyl)-5 dithiole-1,2 one-3	24
$C_{15}H_{18}NO_2PS_4$	[Ethoxy méthoxy(thiophosphoryl)amino]-3 phényl-5 thiophène carbodithioate-2 de méthyle	102
$C_{15}H_{18}NO_2PS_4$	[Diméthoxy(thiophosphoryl)amino]-3 paratolyl-5 thiophène carbodithioate de S-méthyle	102
$C_{15}H_{18}NO_3PS_3$	[Diméthoxy(thiophosphoryl)amino]-3 phényl-5 thiophène carbothioate-2 de S-méthyle	107
$C_{15}H_{18}NO_3PS_4$	[Diméthoxy(thiophosphoryl)amino]-3 paraméthoxyphényl-5 thiophène carbodithioate-2 de méthyle	103
$C_{15}H_{18}NO_4PS_3$	[Diméthoxy(thiophosphoryl)amino]-3 paraméthoxyphényl-5 thiophène carbothioate-2 de S-méthyle	108

$C_{15}H_{18}OS_2$	Bis-(méthylthio)-1,1 méthyl-4 p-tolyl-5 pentadiène-1,4 one-2	15
$C_{15}H_{24}O_6S_2$	Bis-(méthoxycarbonyl-méthylthio)-2,2 cyclohexane carboxylate d'éthyle	53
$C_{15}H_{26}O_6S_2$	Bis-(éthoxycarbonyl-méthylthio)-3,3 méthyl-2 butyrate d'éthyle	53
$C_{16}H_{14}O$	Diphényl-3,4 butène-3 one-2	12
$C_{16}H_{16}OS_3$	Bis-(méthylthio)-1,1 phényl-4 thiényl-5 pentadiène-1,4 one-2	15
$C_{16}H_{20}NO_2PS_4$	[Ethoxy méthoxy(thiophosphoryl)amino]-3 paratolyl-5 thiophène carbodithioate-2 de méthyle	103
$C_{16}H_{20}NO_3PS_3$	[Ethoxy méthoxy(thiophosphoryl)amino]-3 paratolyl-5 thiophène carbothioate de S-méthyle	107
$C_{16}H_{20}NO_3PS_4$	[Ethoxy méthoxy(thiophosphoryl)amino]-3 paraméthoxyphényl-5 thiophène carbodithioate-2 de méthyle	103
$C_{16}H_{20}NO_4PS_3$	[Diméthoxy(thiophosphoryl)amino]-3 paraméthoxyphényl-5 thiophène carbothioate de S-méthyle	108
$C_{16}H_{26}O_6S_2$	Bis-(éthoxycarbonyl-méthylthio)-2,2 cyclopentane carboxylate d'éthyle	53
$C_{17}H_7S_4Cl$	p-Chlorophényl-5 méthyl-6 thiéno[3,2-c]dithiole-1,2 thione-3	20
$C_{17}H_{10}OS_3$	Diphényl-5,6 thiéno[3,2-c]dithiole-1,2 one-3	25

$C_{17}H_{10}S_4$	Diphényl-5,6 thiéno [3,2-c] dithiole-1,2 thione-3	20
$C_{17}H_{12}S_3$	(Diphényl-1,2 vinyl)-5 dithiole-1,2 thione-3	18
$C_{17}H_{12}OS_2$	(Diphényl-1,2 vinyl)-5 dithiole-1,2 one-3	23
$C_{17}H_{16}O$	Phényl-3 p-tolyl-4 butène-3 one-2	13
$C_{17}H_{28}O_6S_2$	Bis-(éthoxycarbonyl-méthylthio)-3,3 cyclohexane carboxylate d'éthyle	53
$C_{18}H_{12}OS_3$	Phényl-5 p-tolyl-6 thiéno [3,2-c] dithiole-1,2 one-3	26
$C_{18}H_{12}S_4$	Phényl-5 p-tolyl-6 thiéno [3,2-c] dithiole-1,2 thione-3	21
$C_{18}H_{14}OS_2$	(Phényl-1 p-tolyl-2 vinyl)-5 dithiole-1,2 one-3	24
$C_{18}H_{14}S_3$	(Phényl-1 p-tolyl-2 vinyl)-5 dithiole-1,2 thione-3	19
$C_{19}H_{18}OS_2$	Bis-(méthylthio)-1,1 diphényl-4,4 pentadiène-1,4 one-2	15
$C_{20}H_{20}OS_2$	Bis-(méthylthio)-1,1 phényl-4 p-tolyl-5 pentadiène-1,4 one-2	15

Le Président du Jury :

P. SAUMAGNE

Vu et Permis d'imprimer

Le Président de l'Université de Bretagne Occidentale :

J. QUERRE